HYDROTHERMALE SYNTHESE VON KRISTALLINEN CHALKOGENIDEN, OXIDEN UND OXIDHYDRATEN DES WOLFRAMS UND EINKRISTALLEN VON GOLD(III)-OXID SOWIE GOLD(III)-OXIDCHLORID

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Horst Rumpel
aus Neu-Oderberg/OS

Göttingen 1975

HYDROTHERMALE SYNTHESE VON KRISTALLINEN CHALKOGENIDEN, OXIDEN UND OXIDHYDRATEN DES WOLFRAMS UND EINKRISTALLEN VON GOLD(III)-OXID SOWIE GOLD(III)-OXIDCHLORID

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Horst Rumpel
aus Neu-Oderberg/OS

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. E. Schwarzmann

Korreferent: Professor Dr. O. Glemser

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 1975

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0005

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr. E. Schwarzmann im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen in der Zeit von August 1971 bis März 1975 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. E. Schwarzmann,

danke ich für die Stellung des Themas dieser Arbeit, für seine Unterstützung und wertvolle Anregungen bei ihrer Durchführung.

Inhaltsverzeichnis

1.	Grundlagen der Hydrothermalsynthese	1
1.1.	Definition des Begriffs hydrothermale Synthese	1
1.2.	Einige charakteristische Eigenschaften hocherhitzter wäßriger Lösungen	2
1.2.1.	Der Füllgrad als Funktion der Temperatur	3
1.2.2.	Das PVT - Diagramm des Wassers in Abhängigkeit vom Füllgrad	5
1.2.3.	Das Ionenprodukt K_W des Wassers als Funktion der Temperatur und des Druckes	6
1.2.4.	Einfluß von Dichte, Viskosität und Dielektrizitätskonstante	8
1.3.	Der Einfluß von Temperaturgradienten	10
1.4.	Der Einfluß von Mineralisatoren	11
1.5.	Zur Theorie der Reaktion Oxid - Wasser	13
1.6.	Vorzüge und Nachteile der Hydrothermalsynthese	14
2.	Problem - und Aufgabenstellung	16
3.	Experimenteller Teil	17
3.1.	Konstruktion der Hydrothermalapparaturen	17
3.2.	Bombenmaterial und Autoklavenkonstruktion	24
3.3.	Zum Problem der Temperaturmessung	24
3.4.	Wahl des geeigneten Ampullenmaterials	27
3.5.	Hydrothermale Arbeitstechniken	29
3.6.	Untersuchung der dargestellten Präparate	32

4.	Wolframchalkogenide	34
4.1.	Einleitung	34
4.2.	Das System Wolfram - Schwefel	40
4.2.1.	Literaturübersicht	40
4.2.2.	Darstellung und Charakterisierung der Präparate	44
4.2.2.1.	Versuche nach der Methode von Cambi	44
4.2.2.2.	Reaktion mit Thioacetamid	48
4.3.	Das System Wolfram - Selen	50
4.3.1.	Literaturübersicht	50
4.3.2.	Darstellung und Charakterisierung der Präparate	51
4.3.2.1.	Züchtungsversuche nach Cambi	51
4.3.2.2.	Umkristallisation von WSe_2	53
4.3.2.3.	Reaktion von W und Se	54
4.4.	Das System Wolfram - Tellur	56
4.4.1.	Literaturübersicht	56
4.4.2.	Darstellung und Charakterisierung der Präparate	57
4.4.2.1.	Züchtungsversuche nach Cambi	57
4.4.2.2.	Reaktion von W und Te	62
4.4.2.3.	Umkristallisation von WTe_2	62
5.	Das System Wolfram - Sauerstoff	66
5.1.	Literaturübersicht	66
5.1.1.	Oxide des Wolframs	66
5.1.2.	Oxidhydroxide und Oxidhydrate	70
5.2.	Syntheseversuche	73

5.2.1.	WO_3 und niedere Wolframoxide	73
5.2.1.1.	Reaktion mit oxidierenden Säuren	73
5.2.1.2.	Fällung und Umkristallisation	77
5.2.1.3.	Reaktion mit Reduktionsmitteln	78
5.2.1.4.	Möglichkeiten des Stofftransports im System Wolframtrioxid - Wasser	85
5.2.2.	Oxidhydrate des Wolframtrioxids	88
5.2.2.1.	Darstellung nach Freedman	88
5.2.2.2.	Darstellung nach Buchholz	91
6.	Zum System Gold - Sauerstoff/ - Halogen	93
6.1.	Literaturübersicht	93
6.2.	Darstellung und Charakterisierung der Ausgangssubstanzen	97
6.2.1.	Amorphes Goldaquoxid	97
6.2.1.1.	Aufarbeitung der Goldrückstände	97
6.2.1.2.	Fällung des amorphen Goldaquoxids	98
6.2.1.3.	Charakterisierung des amorphen Goldaquoxids	100
6.2.2.	Polykristallines AuOCl	103
6.2.2.1.	Darstellung von polykristallinem AuOCl	103
6.2.2.2.	Charakterisierung des polykristallinen AuOCl	104
6.2.3.	Kristallines Au(I) - jodid	107
6.2.3.1.	Darstellung von AuJ	107
6.2.3.2.	Charakterisierung von AuJ	109
6.2.4.	Eingesetzte Oxidationsmittel	112

6.3.	Darstellung und Charakterisierung von AuOCl - Einkristallen	112
6.3.1.	Darstellung von AuOCl - Kristallen	112
6.3.2.	Charakterisierung der AuOCl - Kristalle	119
6.4.	Darstellung und Charakterisierung von Au_2O_3 - Einkristallen	128
6.4.1.	Darstellung von Au_2O_3 - Kristallen	128
6.4.2.	Untersuchung der Au_2O_3 - Kristalle	133
7.	Zusammenfassung	142
	Literaturverzeichnis	145
	Lebenslauf	

1. Grundlagen der Hydrothermalsynthese

1.1. Definition des Begriffs hydrothermale Synthese

Als hydrothermale Synthese bezeichnet man die Darstellung von festen Verbindungen aus hocherhitzten wäßrigen Lösungen. Ähnliche Reaktionen haben in der Natur bei der Entstehung von Lagerstätten eine wesentliche Rolle gespielt. Man arbeitet dabei gewöhnlich in einem Temperaturbereich von weit über 100 °C, oftmals auch über der kritischen Temperatur des Wassers. Da die Synthese normalerweise in einem abgeschlossenen System durchgeführt wird, können bei diesen Reaktionsbedingungen enorm hohe Drucke auftreten.

In der älteren Literatur wird häufig zwischen hydrothermalen (unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers) und pneumatolytischen (oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers) Lösungen unterschieden. Beim Arbeiten im unterkritischen Bereich stellt sich ein Gleichgewicht zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Phase ein, während sich im pneumatolytischen Bereich nur feste und gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht befinden. Da sich jedoch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wassers am kritischen Punkt nicht diskontinuierlich ändern, erscheint eine Unterscheidung der Begriffe hydrothermal und pneumatolytisch wenig sinnvoll. Daher soll in dieser Arbeit nur der Begriff hydrothermale

Lösung verwendet werden.

Erste Arbeiten über das Gebiet der hydrothermalen Synthese wurden bereits in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts durchgeführt, sie beschäftigten sich mit der Darstellung schwerlöslicher Verbindungen [1,2]. In den vergangenen Jahrzehnten hat dieses Arbeitsgebiet einen enormen Aufschwung erfahren, was an der stark ansteigenden Zahl der Publikationen deutlich wird. Neuerdings wird dieses Verfahren gezielt zur Synthese von Einkristallen angewendet. Viele Autoren haben in Übersichtsartikeln die Theorie der Hydrothermalsynthese, sowie die praktischen Arbeitsgrundlagen abgehandelt. Auf die wichtigsten Arbeiten sei an dieser Stelle hingewiesen [3-32].

1.2. Einige charakteristische Eigenschaften hocherhitzter wäßriger Lösungen

Die Hydrothermalsynthese dient mit großem Erfolg der Züchtung von Kristallarten besonders schwerlöslicher Substanzen, da sich die Eigenschaften des Wassers als Lösungsmittel unter hydrothermalen Bedingungen stark zugunsten höherer Löslichkeit verschieben. Selbst bei hohen Drucken und Temperaturen sind diese Lösungen im allgemeinen jedoch noch so stark verdünnt, daß es in guter Näherung genügt, an ihrer Stelle die Eigenschaften des Lösungsmittels Wasser zu betrachten.

Im folgenden seien die wichtigsten Eigenschaften des Wassers unter hydrothermalen Bedingungen erläutert.

1.2.1. Der Füllgrad als Funktion der Temperatur

Hydrothermale Synthesen werden in geschlossenen Gefäßen (Autoklaven) bei konstantem Volumen durchgeführt. Der Füllgrad eines Autoklaven ist definiert als der Quotient aus dem Flüssigkeitsvolumen und dem Gefäßvolumen bei 20 °C in Prozent. Nach dieser Definition besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Füllgrad und der Gesamtdichte. In Abb. 1 ist der Füllgrad in Abhängigkeit von der Temperatur nach Angaben von Mosebach [22], Nacken [23] sowie Laudise und Nielsen [16] aufgetragen.

Die Abbildung zeigt die Lage der Phasengrenze flüssig-gasförmig bei senkrechter Autoklavenanordnung in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur. Unterhalb der angegebenen Kurvenzüge befindet sich der Bereich der flüssigen Phase, oberhalb derjenige der Gasphase. Der Füllgrad entspricht der oberen Flüssigkeitsgrenze (Meniskus), wobei der Ordinatenwert 0 % den Gefäßboden und der Ordinatenwert 100 % den Gefäßdeckel (Unterkante) darstellt. Bei Füllgraden über 32 % dehnt sich bei Temperaturerhöhung die flüssige Phase auf Kosten der Gasphase aus, bis sie bei einer für jeden Anfangsfüllgrad bestimmten Temperatur den ganzen Autoklavenraum einnimmt. Bei einem

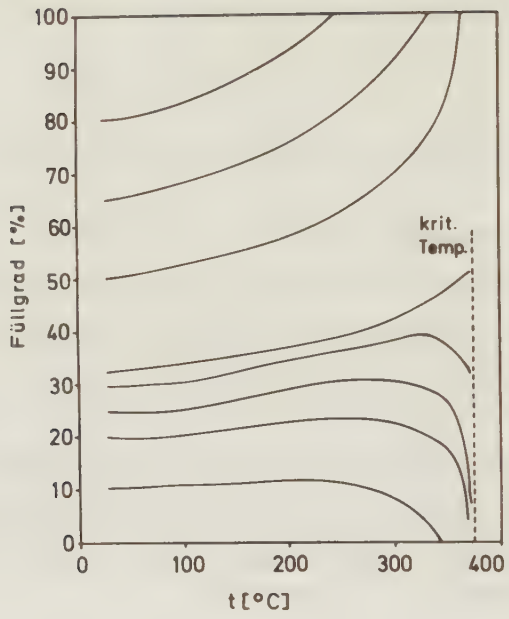


Abb. 1 Füllgrad als Funktion der Temperatur

Ausgangsfüllgrad von weniger als 32 % dehnt sich die Gasphase auf Kosten der flüssigen Phase aus, bis letztere beim Erreichen einer vom Füllgrad abhängigen, bestimmten Temperatur völlig verschwindet. Bei einem Ausgangsfüllgrad von 32 % steigt der Flüssigkeitsmeniskus mit zunehmender Temperatur bis zu einer Füllhöhe von 51 % an. Dieser Punkt ist bei 374 °C, der kritischen Temperatur des Wassers, erreicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwindet die Phasengrenze und es ist das Gebiet der homogenen

überkritischen Dampfphase erreicht. Deshalb bezeichnet man den Füllgrad von 32 % auch als kritischen Füllgrad.

1.2.2. Das PVT - Diagramm des Wassers in Abhängigkeit vom Füllgrad

Ausführliche Untersuchungen der Beziehungen zwischen Druck, Temperatur und Volumen des Wassers findet man bei Kennedy [15].

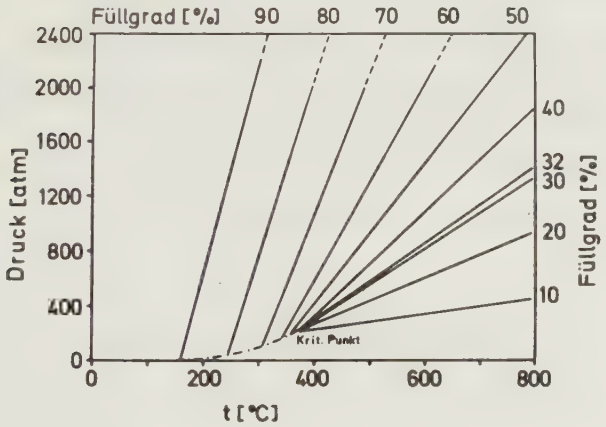
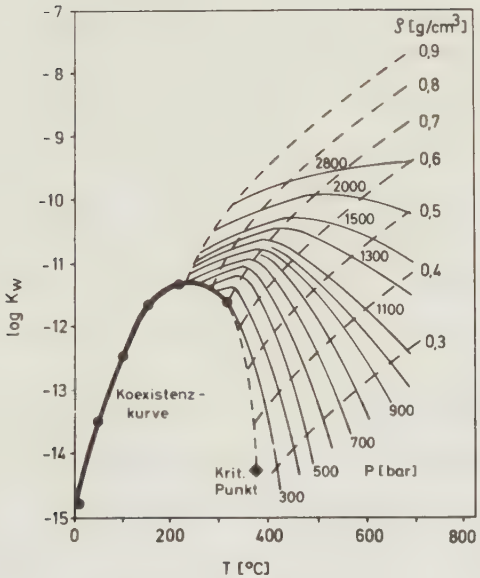


Abb. 2 PT - Isochoren nach Kennedy [15]
mit dem Füllgrad als Parameter
-•-•- Koexistenzkurve flüssig - gasförmig

In Abb. 2 ist der Druck im Autoklavenraum als Funktion der Temperatur mit dem Füllgrad als weiterem Parameter aufgetragen. Den Verlauf der Koexistenzkurve zwischen flüssiger und gasförmiger Phase gibt die strichpunktierte Linie wieder. Bei einem Füllgrad von 32 % steigt sie stetig bis zum Erreichen des kritischen Punktes an (kritische Bedingungen: T_K = 374 °C, P_K = 218 atm, d_K = 0,32 $g \cdot cm^{-3}$) und wächst dann praktisch linear mit der Temperatur weiter. Bei geringeren Anfangsfüllgraden als 32 % steigt der Druck nur langsam mit der Temperatur an. Bei Anfangsfüllgraden über 32 % verschwindet bei einer bestimmten, vom Füllgrad abhängigen Temperatur bereits unterhalb von T_K die Gasphase vollständig und es liegt nur noch eine einheitliche "fluide Phase" im Reaktionsraum vor. Wegen der sehr geringen Kompressibilität dieser "fluiden Phase" ergibt sich dann ein sehr steiler, praktisch linearer Anstieg des Druckes mit der Temperatur.

1.2.3. Das Ionenprodukt K_W des Wassers als Funktion der Temperatur und des Druckes

Von besonderer Bedeutung für das Löslichkeitsverhalten von Wasser ist das Ionenprodukt. Im unterkritischen Bereich liegen ausreichend genaue Messungen des Ionenproduktes, durchgeführt von Noyes und Kato[33], vor. Für den überkritischen Bereich sind von Franck [34] Näherungsrechnungen angestellt worden. Ergänzend wurden später von



Ionenprodukt des Wassers in Abhängigkeit von der Dichte, Temperatur und des Druckes

——— Messungen von Noyes
– – – Berechnungen von Franck
——— Messungen von Franck und Holzapfel

Abb. 3

Franck in Zusammenarbeit mit Holzapfel [35] experimentelle Bestimmungen der Eigendissoziation des Wassers bei Drucken von 20 - 100 kbar und bei Temperaturen bis hinauf zu 1000 °C durchgeführt, die in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten sind. In Abb. 3 ist der isobare

Zusammenhang der Dissoziationskonstanten des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, die Abbildung ist in wesentlichen Zügen einer Arbeit von Rumyantsev et al. [36] entnommen. Bis zu einem Maximum von etwa 220 °C steigt das Ionenprodukt des Wassers sehr stark mit der Temperatur an. Im Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf sinkt es oberhalb dieser Temperatur wieder ab, was von Franck auf die bei dieser Temperatur verminderte Dichte des Wassers unter Gleichgewichtsbedingungen zurückgeführt wird. Wie aus den verschiedenen Isobaren der Abb. 3 entnommen werden kann, nimmt das Ionenprodukt des Wassers bei konstanter Temperatur mit steigendem Druck stark zu. Die Abhängigkeit des Ionenprodukts bei konstantem Druck von der Temperatur ist dagegen recht kompliziert. Der günstigste Bereich für die hydrothermale Synthese scheint demnach bei Drucken oberhalb 1000 bar und Temperaturen zwischen 300 und 500 °C zu liegen, da bei diesen Bedingungen Hydrolysereaktionen außerordentlich stark begünstigt werden.

1.2.4. Einfluß von Dichte, Viskosität und Dielektrizitätskonstante

Messungen der Abhängigkeit der Dichte des Wassers von der Temperatur finden sich in den VDI - Dampftafeln im Ullmann [37]. Für hohe Drucke liegen Angaben von Maier und Franck [21] vor. Die Kenntnis der Wasserdichte bei hohen

Temperaturen und hohen Drucken ist für das Verhalten hydrothermaler Lösungen von besonderer Bedeutung. Die Messungen von Maier und Franck ergaben, daß oberhalb der kritischen Temperatur und bei sehr hohen Drucken die Dichte der Dampfphase sich mehr und mehr an die des flüssigen Wassers annähert, sodaß die chemischen und physikalischen Eigenschaften mehr denen der Flüssigkeit als denen des Dampfes ähneln. Dieses Verhalten begünstigt hydrothermale Reaktionen bei hohen Temperaturen und hohen Drucken.

Untersuchungen der Viskosität des Wassers unter Gleichgewichtsbedingungen sind von Sigwart [38] durchgeführt worden, Werte für konstante Dichten finden sich bei Franck [8]. Die Kenntnis der Viskosität des Wassers ist für die Beurteilung von Transportvorgängen in überkritischen Lösungen von großer Wichtigkeit. Dies gilt nicht nur für die Massenströmung, auch die Diffusion gelöster Moleküle und Ionen läßt sich in gewissen Bereichen mit Hilfe der Viskosität abschätzen. Die Viskosität nimmt im unterkritischen Bereich sehr stark mit steigender Temperatur ab, im überkritischen Bereich hängt sie im wesentlichen von der Dichte ab und ändert sich relativ wenig mit steigender Temperatur. Eine niedrige Viskosität führt bei Anwesenheit eines Temperaturgradienten zu einer starken Konvektion im Autoklavenraum. Daraus ergeben sich wiederum hohe Transportraten und relativ große Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristalle.

Für Temperaturen bis 370 °C liegen Messungen der Dielektrizitätskonstanten des Wassers von Wyman [39], sowie Akerlof und Oshry [40] vor. Für höhere Temperaturen sind von Quist und Marshall [41], sowie von Franck [34] Berechnungen angestellt worden. Wegen seines ausgeprägten Dipolcharakters ist Wasser ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für polare Substanzen. Die DK des Wassers hat bei Raumtemperatur einen Wert von etwa 80, allerdings sinkt die DK mit steigender Temperatur ziemlich stark ab. Sie erreicht in dem Bereich, der bei hydrothermalen Synthesen Anwendung findet, Werte zwischen 10 und 20. Damit liegt die Polarität und somit auch die Lösungseigenschaften des Wassers für polare Substanzen immer noch in der Größenordnung von organischen Lösungsmitteln. So hat bei Normalbedingungen Dioxan eine DK von 3,0 , Pyridin von 12,3 und Äthanol von 24,3.

1.3. Der Einfluß von Temperaturgradienten

Bei der hydrothermalen Synthese stellen sich im Autoklavenraum Lösungsgleichgewichte ein, die mehr oder weniger stark temperaturabhängig sind. Diese Abhängigkeit der Löslichkeit macht man sich dadurch zunutze, daß man bewußt einen Temperaturgradienten an den Autoklaven anlegt, um das Wachstum der Kristalle zu steuern. Dadurch erhält man eine Zone höherer Löslichkeit, die Lösungszone, und eine Zone niederer Löslichkeit, die Abschei-

dungszone. Von der Enthalpie des Lösevorgangs hängt es dabei ab, ob die Substanz im Bereich der höheren oder der niedrigen Temperatur in Lösung geht. Ist der Lösevorgang endotherm, so wird die Substanz von der Zone mit der höheren Temperatur zur Zone niedrigerer Temperatur transportiert, bei exothermen Lösevorgängen erfolgt der Stofftransport in umgekehrter Richtung.

Um eine zu starke Konvektion im Reaktionsraum zu verhindern, kann man Sperren oder Verengungen in denselben einbringen. Auf diese Weise erreicht man eine Trennung von Lösungs- und Wachstumszone, da eine Konvektion weitgehend verhindert wird und eine Durchmischung der verschieden stark erhitzten Teile der Lösung praktisch nicht mehr möglich ist. Außerdem erreicht man durch den Einbau einer Sperre, daß sich der Temperaturunterschied im wesentlichen auf eine sehr kurze Strecke beschränkt. Ein Temperaturausgleich kann somit praktisch nicht mehr stattfinden.

1.4. Der Einfluß von Mineralisatoren

Für die Lösungszüchtung von Kristallen sollte nach Möglichkeit eine Löslichkeit von etwa 1 % nicht unterschritten werden. Diese wird jedoch insbesondere bei den Chalkogeniden der Übergangselemente auch nicht annähernd erreicht. Ihre Löslichkeitsprodukte liegen meist in der

Größenordnung von 10^{-10} bis 10^{-80}. Eine Erhöhung dieser geringen Löslichkeit kann durch Zusatz von Mineralisatoren erreicht werden, die mit der zu transportierenden Substanz einen löslichen Komplex bilden. In oxidischen Systemen werden häufig Alkalihydroxide, -halogenide oder -carbonate als Mineralisatoren verwendet. Ein besonders gut untersuchtes Beispiel ist die Reaktion:

$$LiGaO_2 + 2\ OH^- \rightleftharpoons Li^+ + GaO_3^{3-} + H_2O \quad ^{4)}.$$

Dabei stellt die Reaktion von links nach rechts den Lösevorgang dar, die entgegengesetzte Richtung den Kristallisationsprozeß. Der Transport des $LiGaO_2$ in der Lösung erfolgt also durch die beiden Ionen Li^+ und GaO_3^{3-}. In neuerer Zeit kommen auch verstärkt konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren, besonders bei der Synthese von Chalkogeniden, als Mineralisatoren zur Anwendung [25,27,28]. Einschränkend muß jedoch gesagt werden, daß bei der Verwendung von Mineralisatoren stets die Gefahr der Verunreinigung der zu züchtenden Kristalle besteht.

Konzentriertere Salzlösungen zeigen in den meisten Fällen ein völlig anderes Druckverhalten als reines Wasser. Salzlösungen zeigen im allgemeinen geringere Dampfdrücke als Wasser und weisen oft bei einer bestimmten Temperatur ein Dampfdruckmaximum auf [14,32]. Messungen an wässrigen HCl - Lösungen haben ergeben, daß die Dampfdrücke der jeweiligen Mischungen höher sind als die der reinen

Komponenten, allerdings ergeben sich ähnliche Kurvenzüge wie bei reinem Wasser [29,30].

1.5. Zur Theorie der Reaktion Oxid - Wasser

Eine Möglichkeit des Stofftransports ohne Zusatz von Mineralisatoren stellt die Reaktion von Oxiden, Hydroxiden oder auch Metallen mit Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen dar. Dabei kommt es zur Ausbildung von heterogenen Gleichgewichten zwischen fester Phase und Wasserdampf. Zahlreiche Autoren [42-51] haben diese Reaktion mit Hilfe der Mitführungsmethode untersucht. Allgemein läßt sich die Reaktion Oxid - Wasser wie folgt formulieren:

$$r\ \mathrm{Oxid}_{(f)} + m\ \mathrm{H_2O}_{(g)} \rightleftharpoons \left[(\mathrm{Oxid})_r \cdot m\ \mathrm{H_2O}\right]_{(g)}$$

Die Assoziationszahl m ist stark abhängig vom jeweiligen Wasserdampfdruck. Bei Drucken unterhalb 1 atm beträgt sie in den meisten Systemen 1. Wird der Wasserdampfdruck erhöht, so kann sie auch höhere Werte annehmen. Bei sehr hohen Drucken wird in einigen Systemen allerdings wieder eine Abnahme der Assoziationszahl festgestellt. In komprimiertem Wasserdampf ist durch die Dampfdichteerhöhung (Verflüchtigung oder Löslichkeit) von Oxiden, Hydroxiden oder Metallen also ein Stofftransport möglich, der die Bildung gewisser Minerale oder die Züchtung größerer Kristalle verständlich erscheinen läßt. Auch Umwandlungs-

reaktionen fester Stoffe können unter derartigen Bedingungen eine Rolle spielen. Dieser Art und Weise des Stofftransports muß also auch bei der hydrothermalen Synthese eine große Bedeutung zugemessen werden.

1.6. Vorzüge und Nachteile der Hydrothermalsynthese

Die hydrothermale Synthese hat gegenüber anderen Kristallzüchtungsverfahren gewisse Vor- aber auch Nachteile.

Bei erhöhten Temperaturen können mit Hilfe hydrothermaler Lösungsmittel Reaktionen zwischen Festkörpergemischen durchgeführt werden. Die dabei notwendigen Temperaturen liegen immer noch mehrere hundert Grad unter denen, die für Festkörperreaktionen oder Züchtung aus der Schmelze erforderlich sind. Dadurch weisen die gebildeten Kristalle häufig weniger Spannungen und oft auch weniger Fehlstellen auf.

Hydrothermal gezüchtete Kristalle sind vielfach reiner als in anderen Mehrkomponentensystemen gezüchtete Kristalle. Andererseits ist es möglich gezielt Fremdionen zur Dotierung hinzuzufügen.

Für viele Verbindungen ist die hydrothermale Synthese oft die einzige Darstellungsmethode, insbesondere bei der Züchtung von Tieftemperatur- und Hochdruckmodifikationen, sowie von inkongruent schmelzenden Verbindungen.

Durch Einstellung bestimmter Gaspartialdrucke (z.B. Sauerstoff, Chlor oder Wasserstoff) kann ein oxidierendes oder reduzierendes Medium geschaffen werden. Dadurch ist es möglich, Verbindungen in außergewöhnlichen Oxidationsstufen darzustellen.

Nachteilig bei der Hydrothermalsynthese ist, daß man im allgemeinen die Experimente nicht beobachten kann. Doch hier schafft der Einsatz von Fensterbomben, die in unserer Institutswerkstatt entwickelt wurden, in neuerer Zeit Abhilfe.

Die thermodynamischen Daten und Lösungsgleichgewichte der gewünschten Reaktionen sind oft nicht hinreichend bekannt, sodaß die Einstellung der zum Wachstum von Kristallen notwendigen Bedingungen sich häufig äußerst schwierig gestaltet. Oft sind die auf diese Weise erhaltenen Kristalle Produkte des Zufalls.

Der Zeitaufwand für hydrothermale Synthesen spielt eine nicht unerhebliche Rolle, dies ist in erster Linie durch die ziemlich langen Versuchszeiten bedingt. Außerdem muß daneben noch ein ziemlich hoher apparativer Aufwand betrieben werden.

2. Problem- und Aufgabenstellung

Schwermetallchalkogenide sind wegen ihrer außergewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften von großer praktischer Bedeutung. Einkristalle dieser Verbindungen werden im allgemeinen durch Festkörperreaktionen, aus der Schmelze oder aus der Gasphase gezüchtet. Cambi [52-54] hat für viele Metall - Chalkogen - Systeme einen neuen Darstellungsweg durch die hydrothermale Synthese aufgewiesen. Die mit dieser Methode gezüchteten Kristalle unterscheiden sich häufig in ihren physikalischen Eigenschaften von den nach anderen Verfahren gezüchteten Kristallen, da sie vielfach eine größere Reinheit oder andersartige Verunreinigungen aufweisen als diese.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun geprüft werden, ob die Methode von Cambi auch auf das System Wolfram - Chalkogen anwendbar ist.
Nachdem es in unserer Arbeitsgruppe gelungen war, polykristallines AuOCl und kleinere Kristalle von Au_2O_3 zu synthetisieren, war es ein weiteres Ziel dieser Arbeit, diese beiden Verbindungen in Form größerer Kristalle darzustellen.

3. Experimenteller Teil

3.1. Konstruktion der Hydrothermalapparaturen

Zur Durchführung der Experimente standen verschiedene Apparaturen zur Verfügung, die sich in der Anordnung der Autoklaven, der Art und Weise der Druckerzeugung, der Heizung und der Temperaturregelung unterschieden.

In Abb. 4 ist der Aufbau der Apparatur mit senkrechter Autoklavenanordnung dargestellt. Ein Membran - Kompressor wird auf der Niederdruckseite mit Preßluft aus einer Stahlbombe gespeist. Der Kompressor pumpt Wasser aus einem Vorratsgefäß als Druckmedium in die Leitung zum Intensifier. Der Druck auf der Niederdruckseite wird über ein Manometer angezeigt. Der Intensifier arbeitet mit einem Verstärkungsverhältnis von 1 : 10. Auf der Hochdruckseite wird ebenfalls Wasser als Druckmedium verwendet. Hier wird der Druck über ein geeichtes Heise - Hochdruckmanometer angezeigt. Ein wesentlicher Vorteil dieser Bauweise liegt darin, daß man hierbei den Druck unabhängig von der Temperatur einstellen und gegebenenfalls variieren kann.
An dieser Anlage können sieben Autoklaven gleichzeitig und unabhängig voneinander betrieben werden. Vier dieser Autoklaven arbeiten im hängenden Betrieb, dabei werden die Öfen von unten über die Bomben geschoben. In diesem Fall ist die Temperatur im unteren Teil der Bombe höher

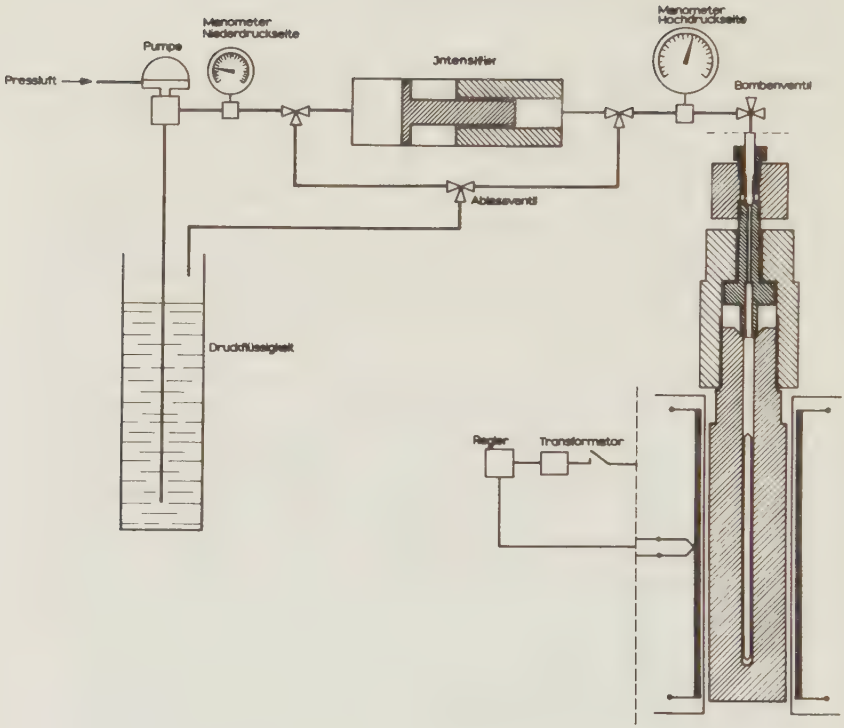


Abb. 4 Hydrothermalapparatur mit senkrechter Autoklavenanordnung

als im oberen. Die restlichen drei Autoklaven sind senkrecht stehend auf den Ventilen angeordnet, d.h. die Druckzufuhr erfolgt von unten. In diesem Fall werden die Öfen von oben über die Bomben herabgelassen, bei dieser Anordnung herrscht im unteren Teil der Bombe eine niedri-

gere Temperatur als im oberen.

Die Öfen sind mit einer Heizwicklung versehen, die über ein NiCr-Ni-Thermoelement und ein Getrosist-Drehspul-Temperaturregler gesteuert wird. Ist die am Regler eingestellte Temperatur erreicht, so wird der Heizstrom nicht ganz abgeschaltet, sondern nur vermindert. Dadurch soll erreicht werden, daß möglichst geringe Temperaturschwankungen in der Bombe auftreten. Mit der Einstellung der Reglertemperatur ist bei dieser Bauweise die Innentemperatur und somit auch der Temperaturgradient festgelegt. Der Teil mit der stehenden Autoklavenanordnung einschließlich Kompressor stammen von der Firma Autoclave Engeneers, der Teil mit der hängenden Autoklavenanordnung ist eine Konstruktion der institutseigenen Werkstatt.

Ein Schema der Anordnung mit variabler Autoklavenneigung ist in Abb. 5 dargestellt. Bei dieser Apparatur dient Kohlendioxid als Druckmedium. Das Gas wird aus einer Druckflasche in einen zylindrischen Druckerzeuger, der außen mit Eiswasser gekühlt wird, geleitet und dort kondensiert. Mit Hilfe einer Kolbenpumpe wird das kondensierte CO_2 komprimiert und über Druckleitungen in die einzelnen Autoklaven geleitet. Der Vorgang der Druckerzeugung wird so oft wiederholt, bis der gewünschte Vor- oder Enddruck erreicht ist. An der Hauptleitung liegen zwölf Anschlüsse zu den einzelnen Bomben, die über Ventile voneinander unabhängig betrieben werden können. Bei

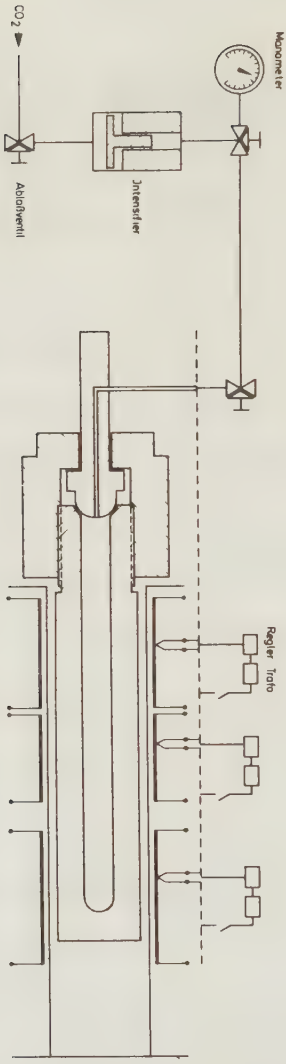


Abb. 5 Aufbau der Apparatur mit schwenkbarer Autoklavenanordnung

dieser Apparatur ist der Druck ebenfalls unabhängig von der Temperatur einstellbar; die Druckanzeige erfolgt über ein Hochdruckmanometer.

Die Bombenanordnung ist wie bereits oben erwähnt nicht senkrecht, sondern durch Schwenken des Ofens und unterschiedlich lange Zuleitungen vom Ventil zur Bombe lassen sich veränderliche Neigungswinkel einstellen. Bei den meisten Versuchen wurde mit einer positiven Steigung von etwa 10^{o} gegen die Horizontale gearbeitet, es wurden aber auch teilweise Versuche mit negativen Neigungswinkeln durchgeführt. Die Öfen sind mit je drei unabhängig voneinander über NiCr-Ni-Thermoelemente und Getrosist - Drehspul - Temperaturregler regelbare Heizwicklungen ausgerüstet. Durch diese Anordnung können nicht nur unterschiedliche Temperaturen, sondern auch verschiedene Temperaturgradienten eingestellt werden. Die Größe des möglichen Gradienten ist durch die Wärmeleitfähigkeit des Bombenmaterials begrenzt, je nach Autoklavenneigung beträgt er bis etwa 180 ^{o}C. Diese Apparatur ist vollständig unter Anleitung von Herrn Feinmechanikermeister Friederichs in der Institutswerkstatt konstruiert und auch gebaut worden. Alle Autoklavenstände sind aus Sicherheitsgründen mit verschiebbaren Stahltüren mit einer Wandstärke von 5 mm versehen.

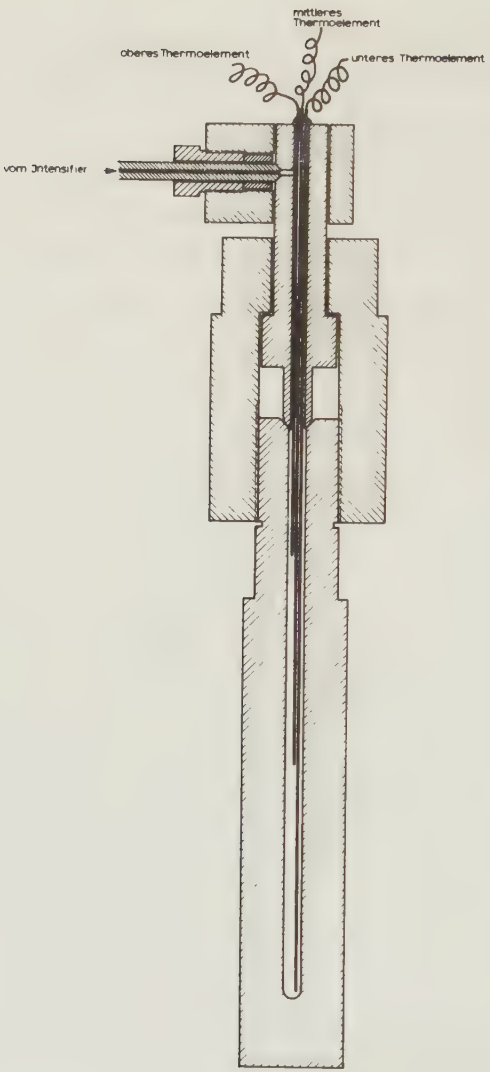


Abb. 6 Autoklav mit 6 mm - Bohrung
für Wasserdruck - Betrieb

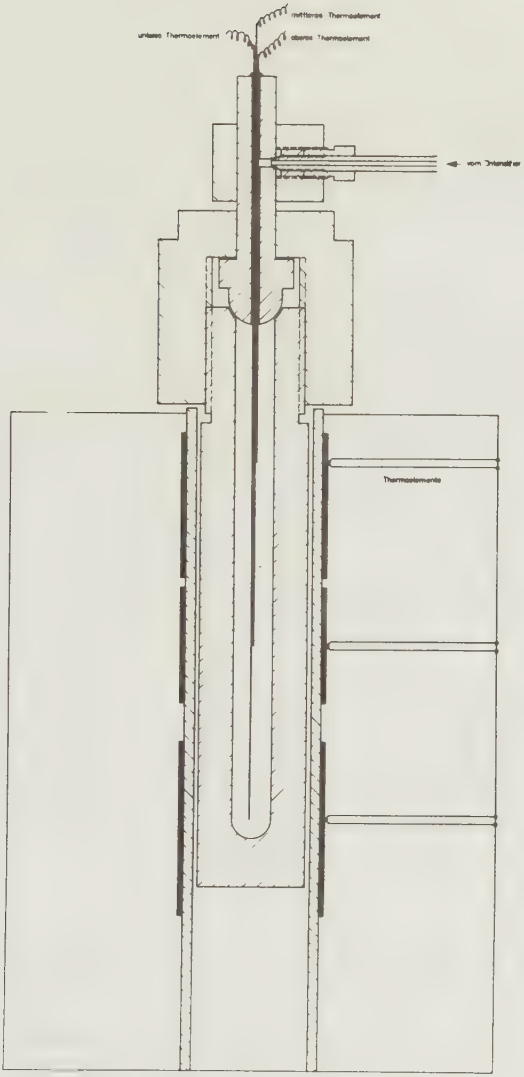


Abb. 7 Autoklav mit 20 mm - Bohrung

für CO_2 - Betrieb

3.2. Bombenmaterial und Autoklavenkonstruktion

Die verwendeten Autoklaven sind aus hochkorrosionsfesten Spezialstählen ATS 340, ATS 351 oder Rene 41 hergestellt. Sie haben ein Fassungsvermögen von 5 - 7 ml bei einer Bohrung von 6 mm im Falle der mit Wasserdruck betriebenen Apparatur bzw. von 88 ml bei einer Bohrung von 20 mm für den CO_2 - Betrieb. Die Dichtung erfolgt über einen Kegelkonus im Falle der gekauften Bomben bzw. über einen Halbkugelkopf bei den selbstgebauten Autoklaven. Bei den Halbkugelköpfen ergaben sich wesentlich weniger Dichtungsprobleme, außerdem erwiesen sie sich als verschleißfester. In den Abb. 6 und 7 sind die verschiedenen Autoklavenarten mit eingezeichneten Temperaturmeßköpfen dargestellt. Das Abdichten des Autoklaven erfolgt durch den Anpreßdruck, den die Überwurfmutter auf den Verbindungskegel zwischen Bombe und Druckleitung ausübt. Am oberen Ende des Verbindungskegels ist ebenfalls eine konische Dichtung angebracht, die durch eine Schraubverbindung den Übergang zum Ende der Druckleitung ermöglicht.

3.3. Zum Problem der Temperaturmessung

Im allgemeinen erfolgt die Temperaturmessung bei der hydrothermalen Synthese derart, daß man in eine Bohrung des Bombenmantels in Höhe der Probe von außen ein Thermoelement einbringt. Dies führt trotz angebrachter Kor-

rekturen zu Ungenauigkeiten bei den tatsächlich herrschenden Reaktionstemperaturen, da nicht nur in der Richtung der Längsachse des Autoklaven, sondern auch senkrecht dazu ein Temperaturgradient vorliegt. Zudem wird durch die Bohrung im Außenmantel die Stabilität der Bombe in gewissem Maße beeinträchtigt.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Methode der Innenmessung gewählt. Zu diesem Zweck wurden in den Verbindungskegel zwischen Bombe und Zuleitung drei verschieden lange Thermoelemente druckfest so eingelötet, daß sie sich während der Temperaturmessung auf gleicher Höhe mit den Thermoelementen des Ofens befanden (siehe Abb. 7). Diese Anordnung ermöglicht Temperaturinnenmessungen während des Versuchsablaufs bei Drucken bis zu 2000 bar.

Ein Vergleich von innen und außen gemessenen Temperaturwerten ergab, daß die Außentemperaturen allenfalls als grobe Anhaltspunkte für die gewünschten Innentemperaturen dienen können. Es traten Differenzen von Innen- zu Außentemperatur zwischen 40 und 100 °C je nach Meßanordnung auf, außerdem waren die Ergebnisse praktisch nicht reproduzierbar. Bessere Resultate lassen sich erzielen, wenn man die eingestellte Reglertemperatur als Maß für die Innentemperatur heranzieht. Die auf diese Weise erhaltenen Temperaturwerte sind dann gut reproduzierbar solange der Neigungswinkel konstant bleibt, dies wurde durch eine genaue Markierung der Ofenposition ver-

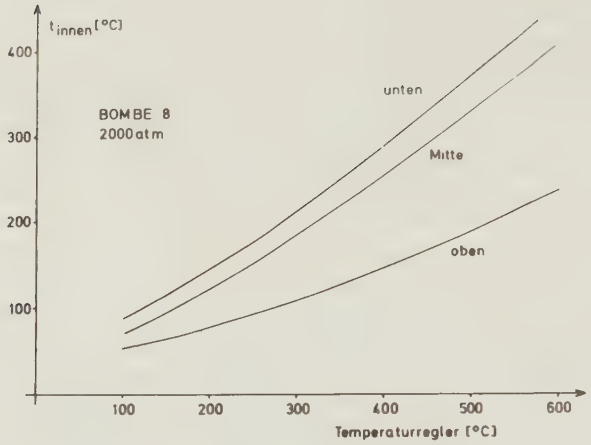


Abb. 8 Innentemperaturen eines Autoklaven in Abhängigkeit von der Reglertemperatur

sucht. Bei senkrechter Autoklavenanordnung sind diese Voraussetzungen stets erfüllt, sodaß hier Eichkurven für die Temperaturen aufgenommen werden konnten [55]. In Abb. 8 ist ein Beispiel für derartige Temperaturkurven dargestellt.

Bei der Anlage mit variabler Autoklavenneigung wurde zur Sicherheit bei jeder Veränderung des Temperaturprofils der gewünschte Temperaturgradient zuvor in einem Blindversuch ermittelt, dabei kamen Meßampullen zum Einsatz, um möglichst versuchsgetreue Bedingungen zu simulieren.

3.4. Wahl des geeigneten Ampullenmaterials

Obwohl die verwendeten Autoklavenstähle hochkorrosionsfest sind, werden sie unter hydrothermalen Bedingungen von den aggressiven Lösungsmitteln und den Mineralisatoren stark angegriffen. Es wurde deshalb darauf verzichtet, Experimente direkt im Autoklaven durchzuführen. Zur Durchführung der Versuche wurden daher Ampullen verwendet, die gegen die eingesetzten Lösungsmittel möglichst inert waren und den hohen Drucken und Temperaturen standhielten.

Beim Arbeiten im Alkalischen oder im Neutrale[illegible]aben sich Ampullen aus Gold, Silber, Nickel und Glas be[illegible].rt. Im Sauren sind Gold, Silber, Glas und Quarz gut geeignet, letzteres findet besonders beim Arbeiten in extrem sauren Lösungen Verwendung.

Silber und Gold sind gegen die verwendeten Lösungsmittel im allgemeinen äußerst resistent, sofern diese nicht stark oxidierende Eigenschaften aufweisen. Für die Züchtung von Seleniden und Telluriden sind sie weniger gut geeignet, da sie sehr leicht mit den Chalkogenen reagieren. Bei Züchtungsversuchen von Wolframtellurid im Silberrohr wurde die Bildung von Ag_2Te, Hessit, beobachtet. Bei Versuchen zur Züchtung von MnTe im Salzsauren und ReO_2 im Neutralen kam es im Innern der Ampulle zur Bildung dendritischer Silberkristalle [56].

Nickelrohre sind für Synthesen in alkalischer oder neutraler Lösung recht gut geeignet, sie haben jedoch den entscheidenden Nachteil, daß sie selbst in vielen Fällen mehr oder weniger mit dem verwendeten Lösungsmittel reagieren. Bei Synthesen mit Reduktionsmitteln wie Formiaten oder Oxalaten wurde an der Innenwand die Bildung von Nickelcarbonat beobachtet [56]. Für die Darstellung von Chalkogeniden ist Nickel als Ampullenmaterial weniger geeignet. So traten bei Syntheseversuchen von Molybdän [57]- und Wolframsulfiden, -seleniden und -telluriden Ni_3S_2, Heazlewoodit, Ni_3Se_2, Ni_3Te_2 und $NiTe_{1,85-2,0}$, Melonit, als Hauptprodukte der Reaktionen auf.
Versuche, die Nickelrohre innen zu verchromen und dadurch resistenter gegen Lösungsmittel zu machen, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Das Material wurde durch diese Behandlung äußerst spröde und riß beim Zusammendrücken an den Knickstellen, außerdem ließ es sich nicht mehr elektrisch zuschweißen.

Glas ist als Ampullenmaterial in sauren bis schwach alkalischen Lösungen bei Temperaturen bis ca. 200 °C gut geeignet. Es wird bei diesen Bedingungen von keinem der verwendeten Lösungsmittel merklich angegriffen und hält Außendrucken bis 2000 bar stand. Darüber hinaus hat es den Vorteil, daß es äußerst kostengünstig ist und sich problemlos verarbeiten läßt. Bei Temperaturen oberhalb 200 °C wird Glas jedoch in zunehmendem Maße besonders von sauren Lösungen angegriffen und ist daher in diesem

Bereich als Ampullenmaterial nicht mehr geeignet.

Bei diesen Bedingungen bietet sich beim Arbeiten in saurer Lösung Quarzrohr als Ampullenmaterial an [25-28]. Die Rohre werden nur in geringem Maße vom Lösungsmittel angegriffen. Dabei erfolgt der Hauptangriff an der Phasengrenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase.

Metallampullen haben den großen Vorteil, daß sie formbar sind. Dadurch ist ein Druckausgleich zwischen Innen- und Außendruck möglich. Dies gilt ganz besonders für die dünnwandigen und sehr weichen Feinsilber- und Feingoldrohre. Beim Arbeiten mit nichtformbaren Glas- oder Quarzampullen muß zur Ermittlung des notwendigen Außendrucks der möglicherweise auftretende Innendruck aus dem Füllgrad und der Temperatur abgeschätzt werden.

3.3. Hydrothermale Arbeitstechniken

Die verwendeten Quarzrohre für die CO_2 - Apparatur waren 15 - 22 cm lang, hatten einen Außendurchmesser von 16 mm und eine Wandstärke von 1,2 - 1,5 mm, das Volumen betrug 21 - 30 ml. Für die Wasserdruckapparatur wurden Quarzrohre von 4,5 - 5 mm Außendurchmesser, 15 - 16 cm Länge und einem Volumen von etwa 1 ml verwendet. Die größeren Ampullen hatten am oberen Ende eine Verengung, um das Abschmelzen zu erleichtern.

Die Ausgangssubstanz wird mit Hilfe eines engen Glastrichters eingefüllt. Bei Substanzen, die schon bei Raumtemperatur zur Reaktion mit dem Lösungsmittel neigen, wird zunächst wenig Lösungsmittel zugegeben und sofort in flüssiger Luft eingefroren (flüssiger Stickstoff ist hierbei nicht geeignet, da Luft mit einkondensiert wird und dadurch die Gefahr der Explosion der Ampulle beim Wiederauftauen besteht). Anschließend wird das restliche Lösungsmittel eingefüllt und die Ampulle von unten nach oben langsam eingefroren. Beim Einfüllen des Lösungsmittels ist darauf zu achten, daß möglichst keine Luftblasen mit eingeschlossen werden, diese müssen vor dem Einfrieren durch vorsichtiges Schütteln und Klopfen entfernt werden. Vor dem Zuschmelzen wurden die Ampullen im Ölpumpenvakuum evakuiert. Nach dem Erkalten der Abschmelzstelle wurden die Ampullen aus der flüssigen Luft genommen und in warmes Wasser von 40 - 60 °C getaucht. Dadurch soll verhindert werden, daß die Ampullen beim Auftauen platzen [27].

Nachdem der Autoklav beschickt und an die Apparatur angeschlossen war, wurde aufgeheizt und dabei der Außendruck langsam und stetig erhöht. Der Enddruck wird dabei so eingestellt, daß er über dem aus Füllgrad und Versuchstemperatur berechneten bzw. abgeschätzten Innendruck liegt. Nach Versuchsende mußten die Ampullen mit größter Vorsicht gehandhabt werden, da sie zum Teil unter erheblichem Druck standen. Vor dem Öffnen wurden die Am-

pullen langsam in flüssigem Stickstoff eingefroren, mit dem Glasschneider angeritzt und noch einmal in flüssigen Stickstoff getaucht, um möglichst alle bei der Reaktion entstandenen Gase auszukondensieren. Die Ampulle wird dann schnell aus dem flüssigen Stickstoff entnommen, geöffnet und anschließend in warmem Wasser aufgetaut.

Das Einfrieren nach Versuchsende hat zwar den Nachteil, daß die entstandenen Kristalle einem starken Temperaturwechsel ausgesetzt werden, dadurch können leicht Spannungen und Risse entstehen. Es ist aber bisher keine andere Methode bekannt, die Ampullen gefahrlos zu öffnen.

Die Glasrohre hatten normalerweise einen Außendurchmesser von 14 mm, eine Wandstärke von 2,5 mm, eine Länge zwischen 20 und 25 cm, sowie ein Volumen von 13 - 16 ml. Sie wurden in gleicher Weise behandelt wie die Quarzrohre.

Die verwendeten nahtlos gezogenen Nickelrohre hatten einen Außendurchmesser von 10 mm, eine Wandstärke von 1 mm und bei 20 - 22 cm Länge ein Volumen von etwa 9 ml. Sie wurden zunächst an einem Ende zusammengedrückt und dann elektrisch zugeschweißt. Danach wurde vorsichtig die Ausgangssubstanz und das Lösungsmittel eingefüllt. Anschließend in flüssiger Luft eingefroren und zugeschweißt. Die Schweißstelle muß einwandfrei sauber sein, da sonst Schwierigkeiten beim Zuschweißen bzw. Undichtigkeiten auf-

treten können. Der Außendruck wird im allgemeinen sehr viel höher gewählt als der entstehende Innendruck, dadurch werden die Rohre während des Versuchs zusammengepreßt. Diese Stelle kann man vor dem Versuch dadurch vorherbestimmen, daß man das Rohr im Schraubstock in der gewünschten Höhe etwas andrückt. Auf diese Weise schafft man gleichzeitig eine Verengung. Nach Versuchsende wurden die Rohre auf etwa -20 °C abgekühlt und mit einer Metallsäge in mehrere Teile zersägt. Dabei entstehen Nickelspäne, die sich aber nach dem Trocknen weitgehend mit Hilfe eines Magneten entfernen lassen.

Die Gold- und Silberrohre hatten einen Durchmesser von 5 mm und waren ca. 15 cm lang, das Volumen lag bei etwa 3 ml. Das Füllen erfolgte auf die gleiche Weise wie bei den Nickelrohren, das Zuschweißen mit dem Knallgasgebläse. Nach Versuchsende mußte während des Abkühlens von außen ein Überdruck aufrechterhalten werden, da die dünnwandigen Rohre sehr leicht zu Rissen neigten. Die erkalteten Rohre wurden dann mit einer Schere geöffnet.

3.6. Untersuchung der dargestellten Präparate

Nach dem Trocknen über Blaugel im Vakuum wurden alle Proben zunächst unter dem Stereomikroskop auf Kristalle untersucht. Diese wurden dann mit dem Polarisationsmikroskop auf gleichmäßige Auslöschung hin überprüft.

Für die röntgenographischen Untersuchungen an Kristallpulvern standen Debye - Scherrer - Kameras der Firma Philips mit einem Durchmesser von 57,3 bzw. 114,6 mm zur Verfügung. Diffraktometeraufnahmen wurden mit einem Philips - Pulverdiffraktometer, Typ PW 1050, angefertigt. Für Guinier - Aufnahmen stand eine in der Institutswerkstatt nach Plänen von Herrn Feinmechanikermeister Friederichs gebaute Kamera mit einem Durchmesser von 114,6 mm zur Verfügung.
Die Einkristallaufnahmen wurden mit einer Weißenberg - Kamera der Firma Stoe, sowie einem Buerger - Präzessions - Goniometer der Firma Enraf - Nonius durchgeführt. Die Pulver- und Weißenberg-Aufnahmen wurden mit nickelgefilterter Cu K_α - Strahlung, die Präzessionsaufnahmen mit zirkongefilterter Mo K_α - Strahlung angefertigt.

Für Infrarotaufnahmen stand ein Gitterspektralphotometer Perkin - Elmer 180 zur Verfügung.

Die Na - und K - Bestimmungen wurden mit einem Flammenphotometer der Firma Eppendorf durchgeführt.

Die chemischen Analysen wurden von der Firma I. Beller, Göttingen, angefertigt.

4. Wolframchalkogenide

4.1. Einleitung

Die Chalkogenide der Übergangsmetallelemente, besonders die des Wolframs und des Molybdäns, sind von großer praktischer Bedeutung. Aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten in Industrie und Technik, sowie ihrer herausragenden physikalischen Eigenschaften waren sie in den vergangenen Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.

So finden Verbindungen dieses Typs in einer Vielzahl von technischen Prozessen als ausgezeichnete Katalysatoren Verwendung. Ferner kommen sie als hervorragende Schmiermittel innerhalb sehr großer Temperaturbereiche zum Einsatz. Von ganz besonderem Interesse sind auch ihre elektrischen und magnetischen Eigenschaften.

Zur Erklärung dieser vielfältigen Eigenschaften ist es notwendig, zum einen die Phasenbeziehungen innerhalb der Systeme Metall - Chalkogen und zum anderen den strukturellen Aufbau dieser verschiedenen Phasen, sowie die Reinheit und den Grad der Fehlordnung innerhalb der kristallinen Phasen zu kennen. Der Weg der Kristallsynthese, unter besonderer Berücksichtigung der hydrothermalen Synthese, scheint hier der geeignetste zu sein, Substanzen von hoher Reinheit darzustellen, um sie physikalischen

Messungen zugänglich zu machen.

Innerhalb der oben erwähnten Verbindungsklasse zeichnen sich die Sulfide des Wolframs und des Molybdäns durch eine ganz besondere Bedeutung aus. Das Disulfid des Molybdäns, MoS_2, sowie auch das Mineral Molybdänit sind schon seit sehr langer Zeit als Festschmierstoff, z.B. unter dem Handelsnamen Molykote ®, sowie auch als Schmiermittelzusatz in der ganzen Welt weit verbreitet. Jedoch auch die Diselenide und hier ganz besonders das Wolframdiselenid, WSe_2, erscheinen sehr vielversprechend auf dem Sektor der Festschmierstoffe zu sein. Gerade das WSe_2 weist eine Menge Vorteile gegenüber den herkömmlichen Schmiermitteln Graphit und Molybdändisulfid bzw. Molybdänit auf. Ähnlich wie beim MoS_2 können die schmierenden Eigenschaften der Diselenide auf ihre Struktur zurückgeführt werden. Im Gegensatz zum Graphit behalten die beschriebenen Chalkogenide ihre schmierenden Eigenschaften auch im Vakuum, in trockener Luft, sowie in Schutzgasatmosphäre und das sogar bei ziemlich extremen Temperaturbedingungen. Die Diselenide sind hierbei dem MoS_2 überlegen, da sie im Vergleich zum Molybdändisulfid erst bei höheren Temperaturen von Sauerstoff angegriffen werden, außerdem weisen sie einen höheren Strahlungswiderstand auf, haben eine größere Stabilität im Ultrahochvakuum und einen geringeren Reibungskoeffizienten.

Bis ungefähr zur Mitte des 20. Jahrhunderts hatte man keine befriedigende Erklärung für die schmierenden Eigenschaften des Molybdänits, sowie anderer Dichalkogenide zur Hand, obwohl sie nachweislich schon seit über zwei Jahrhunderten als solche Verwendung fanden [58].

Die Sulfide des Wolframs und Molybdäns haben außerdem ein vielfältiges Anwendungsgebiet als Katalysatoren in industriellen Prozessen. Hier seien stellvertretend nur ihre Verwendung als Hydrier-, Isomerisierungs- und Spaltkatalysatoren genannt, sowie besonders ihr Einsatz bei sog. Raffinationsreaktionen, d.h. Reduktion organischer Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen.

Die schmierenden Eigenschaften der Dichalkogenide resultieren in erster Linie aus ihrem strukturellem Aufbau. Ein typischer Vertreter dieser Verbindungen, das Molybdändisulfid MoS_2, zum Beispiel ist aus Schwefel - Molybdän - Schwefel - Schichten aufgebaut, eine Darstellung dieser Schichtstruktur befindet sich in Abb. 9. Die Bindungskräfte zwischen den Atomen innerhalb einer solchen Schicht, im englischen Sprachgebrauch auch "slabs" oder "sandwiches" genannt, sind besonders stark, während die bindenden Kräfte zwischen zwei benachbarten Schichten, es handelt sich dabei im wesentlichen um van der Waals` Kräfte, ziemlich schwach sind. Bei der Art und Weise der regelmäßigen Aufeinanderfolge der Schichten sind prinzipiell zwei verschiedene Anordnungen möglich, in

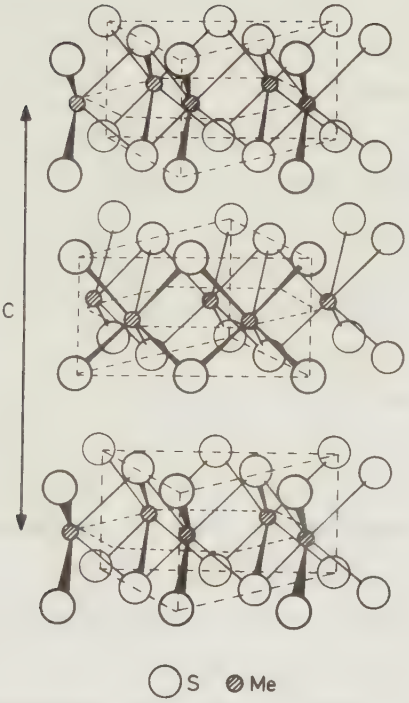


Abb. 9 Schichtfolge und Atomlagen im 2s - MoS_2 [59]

denen die Atome jedoch nahezu äquivalente Positionen besetzen. In einem Fall sind alle Schichten oder "slabs" parallel zueinander angeordnet, sodaß sie durch eine einfache Translation zur Deckung gebracht werden können. Im anderen Fall sind jeweils zwei benachbarte Schichten antiparallel zueinander angeordnet, sodaß

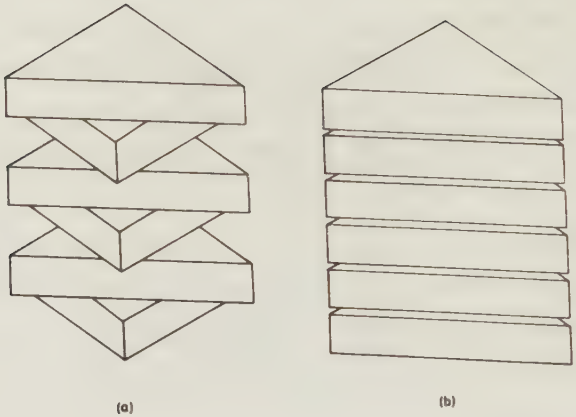


Abb. 10 Regelmäßige Schichtfolgen im MoS_2-Typ [59]

a) 2s - MoS_2 (hexagonal)

b) 3s - MoS_2 (rhomboedrisch)

jede Schicht in Bezug auf die unmittelbare Nachbarschicht durch eine Rotation von 180 bzw. 60 ° zur Deckung gebracht werden kann. In Abb. 10 sind die beiden verschiedenen regelmäßigen Anordnungen der Schichtfolgen dargestellt. Die geschilderten Strukturelemente sind der Grund für häufig auftretende Zwillingsbildungen und auch für andere Typen von Fehlern in der Schichtfolge.

Die Tatsache, daß die Schichten sehr leicht gegeneinander verschoben werden können, ist der Hauptgrund für den besonders niedrigen Reibungskoeffizienten der Dichalkoge-

nide. Flüssige Schmierstoffe weisen mit steigender Belastung auch einen steigenden Reibungskoeffizienten auf. Im Gegensatz dazu hat z.B. Molybdändisulfid einen Reibungskoeffizienten, der mit steigender Belastung stark abnimmt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß sich die plättchenförmigen Kristallite bei steigender Belastung stärker parallel zueinander anordnen, was durch die extrem leichte Verschiebbarkeit der Schichten gegeneinander noch besonders begünstigt wird. Molybdändisulfid bzw. Molykote ® findet Verwendung als Schmiermittel in einem Temperaturbereich von -25 bis +450 °C und bei Schrauben und Gewinden, z.B. bei Autoklaven, bis etwa +630 °C. Auch im Vakuum oder in Schutzgasatmosphäre kann MoS_2 bis zu Temperaturen von über 600 °C zur Anwendung gelangen. Aus diesem Grunde und wegen seiner Eignung für extrem hohe Flächenpressung ist dieser Festschmierstoff für die moderne Raumfahrt unentbehrlich und aus ihr heute nicht mehr wegzudenken.

Untersuchungen der katalytischen Aktivität haben ergeben, daß sehr gut kristallisierte Disulfide nur ziemlich schlechte katalytische Eigenschaften aufweisen. Dagegen zeigen Disulfide, die durch thermische Zersetzung aus höherwertigen Sulfiden oder aus den entsprechenden Ammoniumtetrathiometallaten gewonnen wurden, wesentlich bessere katalytische Eigenschaften [60-64]. Die frisch bereiteten Katalysatoren enthalten meist einen geringen Überschuß an Schwefel bis zu einem Molverhält-

nis von 1 : 2,2 , diese "partielle Vergiftung" des Katalysators fördert offensichtlich seine Aktivität [60]. Die Debye - Scherrer - Diagramme dieser Disulfidkatalysatoren zeigen sehr breite unscharfe Linien, die auf die Pulverdiagramme der gut kristallisierten Disulfide zurückgeführt werden können, sie sind jedoch nicht ganz so linienreich wie diese [60]. Offensichtlich ist der Kristallinitätsgrad der Sulfide von nicht unbeträchtlicher Bedeutung für ihre katalytischen Eigenschaften.

Wegen der vielseitigen Verwendbarkeit der Chalkogenide, insbesondere der des Wolframs, erschien es wünschenswert, zu versuchen, diese mit Hilfe der hydrothermalen Kristallzüchtung zu synthetisieren.

4.2. Das System Wolfram - Schwefel

4.2.1. Literaturübersicht

Im System Wolfram - Schwefel existieren nur zwei eindeutig charakterisierte Verbindungen, zum einen das Wolfram(IV)-sulfid, WS_2, auch Disulfid genannt und zum anderen das Wolfram(VI)-sulfid, WS_3, kurz Trisulfid genannt.

In der Literatur werden zahlreiche verschiedene Darstellungsmethoden für das Wolframdisulfid angegeben [59,65-71].

Wolframdisulfid kristallisiert normalerweise im hexagonalen System im sog. 2s - MoS_2-Typ. In jüngster Vergangenheit gelang außerdem die Darstellung einer rhomboedrischen Modifikation des WS_2, die im sog. 3s - MoS_2-Typ kristallisiert [59,69,70]. Abb. 11 zeigt einen Schnitt entlang der 110 - Ebene der Einheitszellen dieser beiden Modifikationen.

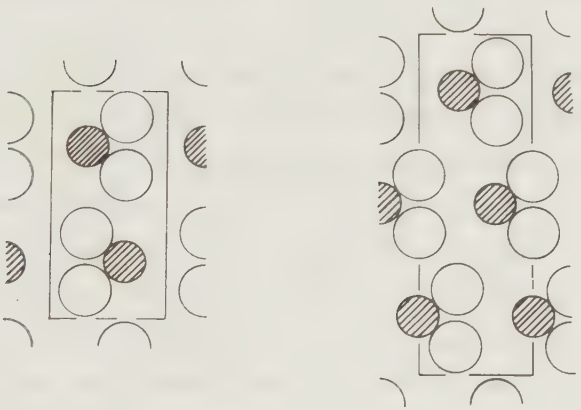


Abb. 11 Projektion der 110 - Ebene von [59]
a) 2s - MoS_2 (hexagonal)
b) 3s - MoS_2 (rhomboedrisch)

Die Darstellung der rhomboedrischen Modifikation aus einer Alkalicarbonatschmelze bei 900 °C war im Prinzip

schon gegen Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt [72,73], die Darstellung und die Aufklärung der Struktur gelang im Falle des 3s - WS_2 jedoch erst rund 80 Jahre später.

In Tab. 1 sind die Kristalldaten der verschiedenen Wolframdichalkogenide aufgeführt.
Pyknometrische Dichtemessungen [67] an der hexagonalen Modifikation des WS_2 ergaben einen Wert von $d_{pykn.}$=7,63 $g \cdot cm^{-3}$, der nur geringfügig von der röntgenographisch ermittelten Dichte von $d_{röntg.}$ = 7,79 $g \cdot cm^{-3}$ abweicht.

Das Trisulfid des Wolframs ist ebenfalls schon seit langer Zeit bekannt. Auch hier werden wie beim Disulfid verschiedene Darstellungsmethoden angegeben [65,66,74,75]. Von der überwiegenden Zahl der Autoren wird das schokoladenbraune Pulver als röntgenamorphe Substanz beschrieben. Glemser et al. [66] erwähnen jedoch eine kristalline Form des WS_3. Später durchgeführte Arbeiten von Wildervanck und Jellinek [69], sowie unabhängig davon von Rode und Lebedev [71] führen das Auftreten von Röntgenbeugungslinien allerdings darauf zurück, daß WS_3 gegenüber Sauerstoff extrem empfindlich reagiert und die Autoren vermuten, daß Glemser et al. bereits teilweise oxidierte Produkte in Händen hatten, die die erwähnten Röntgendiagramme ergaben. Es gibt somit keinen eindeutigen Beweis für die Existenz eines kristallinen WS_3.

Tab. 1 Kristalldaten der Wolframdichalkogenide

Verbindung	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å^3)	Z	Raumgruppe	Gitter-Typ	Ref.
WS_2 hexagonal	3,153	12.35	2x1,956	2x53,23	2	D_{6h}^4-$P6_3/mmc$	2s - MoS_2	59
WS_2 rhomboedrisch	3,162	18,35	3x1,934	3x52,96	3	R3m	3s - MoS_2	59
WSe_2 hexagonal	3,286	12,976	2x1,970	2x60,67	2	D_{6h}^4-$P6_3/mmc$	2s - MoS_2	59
	a (Å)	b (Å)	c (Å)					
WTe_2 orthorhombisch	14,028	3,495	6,270	4x76,85	4	D_{2h}^{13}-Pmmn	Unbekannt	77

4.2.2. Darstellung und Charakterisierung der Präparate

Aus der zitierten Literatur geht hervor, daß offensichtlich nur die Synthese von WS_2 zu kristallinen Produkten führt. Aus diesem Grunde wurden die Syntheseversuche auf die Darstellung des Disulfids beschränkt.

Es wurden folgende Synthesewege eingeschlagen:

1. Die Methode nach Cambi [52)]
2. Die Synthese aus homogener Lösung

Als Ausgangssubstanzen dienten WO_3 (99,9 %) puriss. (Fluka AG), WO_3 (Merck AG), $Na_2C_2O_4$ nach Sörensen, NaCOOH, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, Thioacetamid $CH_3 \cdot CS \cdot NH_2$ und Rongalit $CH_2(OH) \cdot SO_2Na$ (alle p.a. Merck AG), sowie Schwefel DAB 7.

4.2.2.1. Versuche nach der Methode von Cambi

Eine Synthese von WS_2 ist von der Arbeitsgruppe um Cambi bisher noch nicht beschrieben worden. Die Versuche nach der Cambi-Methode wurden mit verschiedenen Reduktionsmitteln durchgeführt. Zum einen diente Schwefel selbst als Reduktionsmittel, zum anderen wurden Gemische aus Schwefel und Natriumformiat bzw. -oxalat als Reduktionsmittel verwendet.

Mit Natriumformiat als Reduktionsmittel läßt sich diese Reaktion im idealen Fall wie folgt formulieren:

$$WO_3 + 2\ S + 3\ NaCOOH \xrightleftharpoons{aq.} WS_2 + 3\ NaHCO_3(aq.)$$

Die Darstellungsversuche mit Schwefel selbst als Reduktionsmittel wurden durchweg in der Kristallzüchtungsanlage im Nickelrohr durchgeführt. Dabei wurde im Temperaturgradienten von 372 - 351 - 346 °C gearbeitet, der Druck betrug zwischen 1335 und 1500 bar. Als Lösungsmittel wurde in diesen Fällen eine 5 % - ige NaOH - Lösung verwendet. Die Reaktionsdauer dieser Versuche lag zwischen 7 und 14 Tagen. Nach dem Öffnen der Nickelrohre war deutlich ein schichtenförmiges Abblättern der Ampulleninnenwand zu erkennen. Die Blättchen hatten eine hellolivgrüne Farbe und wiesen einen starken metallischen Glanz auf. Die Reflexe der Debye - Scherrer - und Diffraktometer - Aufnahmen lassen sich im wesentlichen den Ausgangssubstanzen WO_3 und S zuordnen. Daneben treten weitere Linien auf, die auf die Bildung von Ni_3S_2 , Heazlewoodit, und Ni_3S_4 , Polydymit, schließen lassen. Vereinzelte meist schwache Linien lassen sich WO_2 , NiS_2 und NiS und eventuell dem gewünschten WS_2 zuordnen.

In Tab. 2 sind die Röntgenpulverdaten eines repräsentativen Syntheseversuchs der Reaktion WO_3 + 3 S den möglichen Reaktionsprodukten gegenübergestellt, eine Zuordnung der einzelnen Reflexe kann aufgrund dieser Aufnahme jedoch nicht zweifelsfrei vorgenommen werden.

Tab. 2 Pulveraufnahme der Reaktion $WO_3 + 3\,S$

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$2\vartheta_{Lit.}$							
			S	WO_3	WO_2	WS_2	Ni_3S_2	Ni_3S_4	NiS_2	NiS
1	15,40	vw	15,37							
2	19,30	m								
3	21,80	m	21,87				21,62			
4	24,00	m								
5	24,95	m	24,92							
6	27,80	m-st	27,77							
7	29,00	vw	28,96	29,00		28,87				
8	29,60	w								
9	30,10	w								30,17
10	31,00	vst					30,94			
11	31,80	w			31,61				31,61	
12	33,50	m-st	33,50	33,65		33,57				
13	34,20	vw	34,18	34,23						
14	35,80	w	35,87	35,76		35,92				35,70
15	36,80	m-st			36,86					
16	37,70	m	37,85		37,55		37,80			
17	38,10	vw	38,00				38,13	38,13		
18	39,40	vw	39,35			39,54				
19	41,50	m	41,36	41,54						
20	41,80	vw			41,98					
21	42,80	vw	42,78							

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$2\vartheta_{Lit.}$							
			S	WO_3	WO_2	WS_2	Ni_3S_2	Ni_3S_4	NiS_2	NiS
22	44,40	st	44,34	44,41						
23	44,80	st		44,83			44,64			
24	45,40	vst	45,23	45,52					45,34	
25	45,70	vw	45,59							
26	46,50	vw	46,36							
27	48,30	st		48,40					48,09	
28	51,30	w	51,25							
29	52,30	w	52,10							
30	54,40	st		54,33						
31	54,90	st		54,93			54,88	54,84		
32	55,30	st	55,36	55,51			55,34			
33	56,60	st	56,70						56,30	
34	57,50	w	57,52					57,61		57,41
35	59,60	m	59,94	59,43	59,81	59,77				59,72
36	62,30	m	62,26	62,44		62,58				
37	64,50	w	64,72					64,53		
38	65,80	st	65,75							
39	69,10	m-w	69,34	69,11		69,14	69,23			
40	72,80	m-w	72,86	72,86					72,48	72,62
41	77,80	w				77,74		77,47	77,32	
42	79,30	w			79,15				79,31	

Um eine Verunreinigung durch das Wandmaterial Nickel von vornherein auszuschließen, wurde ein anderer Teil dieser Versuche in Pyrex - Glasampullen durchgeführt. Hierbei wurde bei Temperaturen zwischen 215 und 240 °C und bei Drucken von 20 bis 35 bar gearbeitet. Als Lösungsmittel diente 0,1 N HCl, um eine Auflösung des Ampullenmaterials zu verhindern. Der Füllgrad lag bei diesen Versuchen bei 40 bis 55 %, die Reaktionsdauer betrug 10 Tage bis 4 Wochen. Auch diese Versuchsreihe führte nicht zum gewünschten Erfolg. Die Debye - Scherrer - Aufnahmen enthielten keine Reflexe, die sich einwandfrei WS_2 zuordnen ließen. Im Röntgendiagramm konnten lediglich die Beugungslinien der Ausgangsstoffe WO_3 und S eindeutig zugeordnet werden. Einige Reflexe von WO_3 waren sehr diffus, andere meist schwache traten nicht mehr in Erscheinung. Diese Beobachtung läßt auf eine teilweise Reduktion des eingesetzten WO_3 schließen, die auch rein optisch durch die hellgrüne bis tiefblaue Farbe der Reaktionsprodukte festzustellen war. Versuche mit Gemischen von Schwefel und Natriumformiat als Reduktionsmittel führten ebenfalls nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

4.2.2.2. Reaktion mit Thioacetamid

Bei dieser Versuchsreihe sollte eine Reaktion in homogener Lösung, wie sie aus der qualitativen analytischen Chemie her bekannt ist, durchgeführt werden. Als Aus-

gangsstoffe fanden $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$, sowie $CH_3 \cdot CS \cdot NH_2$, Thioacetamid, Verwendung. Bei einem Teil der Versuche diente Natriumformiat, bei einem anderen $CH_2(OH) \cdot SO_2Na$, Handelsname Rongalit, als Reduktionsmittel. Die Versuche wurden durchweg in der Kristallzüchtungsanlage im Nickelrohr durchgeführt. Es wurde dabei im Temperaturgradienten von 348 - 326 - 320 °C und von 352 - 342 - 342 °C gearbeitet. Der Druck betrug bei diesen Versuchen zwischen 1000 und 1250 bar. Der jeweilige Füllgrad lag bei 65 bis 70 %, die Reaktionsdauer bei 3 bis 8 Wochen. Beide Reaktionsvarianten führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Mit NaCOOH als Reduktionsmittel wurden als Hauptprodukte Schwefel und Ni_3S_2, Heazlewoodit, gebildet, teilweise können die Linien auch NiS, Millerit, und Ni_3S_4 zugeordnet werden. Die Reduktion mit Rongalit führt zur Bildung von Schwefel, Ni_3S_2 und NiS.

Abschließend kann gesagt werden, daß beide untersuchten Darstellungsmethoden, einmal die Reaktion nach der Cambi - Methode und zum anderen die Reaktion in homogener Lösung keinen konkreten Hinweis darauf liefern, daß eine Synthese von WS_2 auf diesen Wegen möglich ist.

4.3. Das System Wolfram - Selen

4.3.1. Literaturübersicht

Im System Wolfram - Selen sind analog zum System Wolfram - Schwefel nur zwei Verbindungen eindeutig charakterisiert, das Wolfram(IV) - selenid, WSe_2 auch kurz Diselenid genannt und das Wolfram(VI) - selenid auch als Triselenid bekannt.

In der älteren Literatur wird für die Darstellung des Diselenids nur der Weg über die thermische Zersetzung des Triselenids beschrieben [76]. Zu reineren Produkten gelangt man allerdings durch direkte Synthese aus den Elementen [59,66,77-80]. Die Darstellung von WSe_2 - Einkristallen gelingt durch chemische Transportreaktion mit Jod oder besser noch Brom als Transportmittel [59,77,78,80,81]. WSe_2 kristallisiert analog dem WS_2 hexagonal im sog. 2s - MoS_2 - Typ, die Darstellung der rhomboedrischen Modifikation gelang bisher selbst unter extremsten Druck- und Temperaturbedingungen nicht [70]. Die Gitterkonstanten von WSe_2 sind in Tab. 1 auf Seite 43 aufgeführt. Eine Bestimmung der pyknometrischen Dichte ergab einen Wert von $d_{pykn.} = 9{,}22\ g \cdot cm^{-3}$, der nur geringfügig kleiner ist als der theoretische Wert $d_{röntg.} = 9{,}32\ g \cdot cm^{-3}$ [66].

Das Triselenid des Wolframs ist ebenfalls schon seit langer Zeit bekannt. Ähnlich wie beim Trisulfid werden ver-

schiedene Darstellungsmöglichkeiten angegeben [66,76,82]. WSe_3 ist ein röntgenamorphes schwarzes Pulver, das sich beim Trocknen sehr leicht unter Se-Abscheidung zersetzt.

4.3.2. Darstellung und Charakterisierung der Präparate

Wie aus der Literatur zu entnehmen ist, ist über das System Wolfram - Selen noch weit weniger bekannt als über das System Wolfram - Schwefel. Eine Darstellung von kristallinem WSe_3 erscheint ebenso wie dort beschrieben wenig vielversprechend zu sein. Aus diesem Grunde wurden auch hier die Darstellungsversuche gezielt in Richtung der Synthese des Diselenids gelenkt.

Dabei wurden folgende Synthesewege beschritten:

1. Die Methode nach Cambi [53]
2. Umkristallisation von WSe_2
3. Direkte Reaktion von W und Se

Als Ausgangssubstanzen fanden neben den bereits in Kap. 4.2.2. erwähnten noch W purum (Fluka AG), Se schwarz, gepulvert LAB (Merck AG) und WSe_2 (Schuchardt GmbH) Verwendung.

4.3.2.1. Züchtungsversuche nach Cambi

In den Arbeiten von Cambi et al. findet man keinen Hinweis zur Darstellung von WSe_2. Eine Aufgabe dieser Arbeit

war es deshalb zu prüfen, ob diese Methode auch zur Synthese von WSe_2 geeignet ist. Bei den durchgeführten Reaktionen kamen verschiedene Reduktionsmittel zum Einsatz, zunächst Selen selbst, Natriumformiat und -oxalat.

Die Reaktion läuft mit NaCOOH im idealen Fall nach folgender Gleichung ab:

$$WO_3 + 2\ Se + 3\ NaCOOH \overset{aq.}{\rightleftharpoons} WSe_2 + 3\ NaHCO_3(aq.)$$

Mit Selen oder Natriumoxalat als Reduktionsmittel fand bei Temperaturen von 157 bis 240 °C und Drucken zwischen 6 und 35 bar keine merkliche Reaktion statt. Nach einer Reaktionsdauer von 3 bis 21 Tagen war optisch lediglich eine Reduktion des eingesetzten WO_3 an Hand der schwach grünen bis tiefblauen Farbe des Reaktionsproduktes zu erkennen. Im Debye - Scherrer - Diagramm konnten nur Linien der Ausgangsstoffe WO_3 und Se identifiziert werden, wobei die Reflexe von WO_3 teilweise ziemlich diffus waren. Diese Versuchsreihe wurde in schwach saurer Lösung (0,1 N HCl) in Pyrex-Glasampullen durchgeführt, um eine Reaktion mit dem Wandmaterial nach Möglichkeit auszuschließen. Unter den oben beschriebenen Bedingungen von Druck und Temperatur scheint eine Bildung von WSe_2 ziemlich unwahrscheinlich zu sein

Mit Natriumformiat als Reduktionsmittel führte die

Reaktion im Temperaturgradienten von 350 - 310 °C und bei Drucken zwischen 175 und 1350 bar im wesentlichen zur Bildung von Ni_3Se_2, was auf eine starke Reaktion mit dem Wandmaterial schließen läßt. Daneben konnten im Debye - Scherrer - Diagramm in nahezu allen Fällen noch die Ausgangsstoffe WO_3 und Se als Hauptbestandteile festgestellt werden. Einige meist schwache Linien ließen sich WO_2, NiSe, $NiSe_2$ und Ni_3Se_4 zuordnen. In einigen Versuchen waren auch Linien vorhanden, die einen deutlichen Hinweis auf WSe_2 gaben, dies war vorwiegend bei Versuchen mit geringeren Drucken zwischen 175 und 985 bar der Fall.

Eine Synthese von WSe_2 nach der Methode von Cambi scheint nicht unmöglich zu sein, jedoch erwies sich Nickel als Wandmaterial als ungeeignet, da dann bevorzugt eine Reaktion mit dem Wandmaterial stattfindet. Dies war auch deutlich daran zu erkennen, daß beim Öffnen die Innenwand der Nickelrohre schichtenförmig abblätterte.

4.3.2.2. Umkristallisation von WSe_2

Die Versuche zur Umkristallisation von WSe_2 (Schuchardt GmbH, München) wurden mit 9 M HBr im Quarzrohr und mit Wasser im Nickelrohr mit und ohne Reduktionsmittelzusatz durchgeführt.

Die Versuche in saurer Lösung wurden in Quarzampullen

bei Füllgraden von 50 % im Temperaturgradienten von 420 - 275 °C und 348 - 320 °C, sowie bei Drucken zwischen 560 und 875 bar vorgenommen. Es entstand wesentlich besser kristallisiertes WSe_2, die Bildung von größeren Kristallen wurde jedoch nicht beobachtet. Ein Vergleich einer Pulveraufnahme von umkristallisiertem WSe_2 mit den Werten von Glemser[66] ist in Tab. 3 durchgeführt. In einem Fall bildeten sich nadelförmige Kristalle von einigen Millimetern Länge, die als Se identifiziert wurden. Es hatte also eine teilweise Zersetzung des eingesetzten WSe_2 stattgefunden.

Die Umkristallisation in neutraler Lösung im Nickelrohr im Temperaturgradienten von 345 - 320 °C und bei einem Druck von 1400 bar führte zu einer teilweisen Zersetzung und zur Reaktion mit dem Wandmaterial. Neben gut kristallisiertem WSe_2 bildete sich Ni_3Se_2 als Nebenprodukt, daneben wurde außerdem stets WO_3 als Spur festgestellt. Bei den Versuchen mit Natriumformiat als Reduktionsmittel konnte zusätzlich noch WO_2 als Spur ermittelt werden. In den Versuchen ohne Reduktionsmittel traten als Reaktionsprodukte noch Se und Ni_3Se_4 in Erscheinung.

4.3.2.3. Reaktion von W und Se

Die Synthese von WSe_2 aus den Elementen im Temperaturgradienten von 290 - 259 °C und bei einem Druck von

Tab. 3 Vergleich einer Pulveraufnahme von WSe_2

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$d_{gem.}$ (Å)	hkl	$d_{Lit.}$ (Å)	I/I_o	$2\vartheta_{Lit.}$
1	13,63	vst	6.50	002	6,51	100	13,59
2	27,40	vw	3,26	004	3,25	5	27,42
3	31,40	st	2,85	100	2,85	40	31,36
4	32,30	m-st	2,77	101	2,77	10	32,29
5	34,44	m-st	2,61	102	2,60	40	34,46
6	37,80	vst	2,38	103	2,38	100	37,77
7	41,74	m-st	2,16	006 104	2,16	10	41,78
8	47,53	vst	1,91	105	1,91	100	47,57
9	53,20	w	1,72	106	1,72	10	53,21
10	55,70	st	1,65	110	1,65	80	55,66
11	56,73	m-st	1,62	008	1,62	40	56,78
12	57,90	m-st	1,59	112	1,59	40	57,95
13	59,55	vw	1,55	107	1,55	5	59,59
14	65,68	m	1,42	200 201	1,42	10	65,70
15	66,20	m	1,41	108	1,41	20	66,22
16	67,30	w	1,39	202	1,39	5	67,30
17	69,55	st	1,35	203	1,35	80	69,58
18	72,05	m-st	1,31	116 204	1,31	60	72,03
19	73,35	w	1,29	109	1,29	5	73,32
20	76,15	st	1,25	205	1,25	80	76,08
21	80,70	vw	1,19	206	1,19	5	80,67
22	81,48	vw	1,18	10.10	1,18	5	81,50
23	83,73	st	1,16	118	1,15	80	84,10
24	89,87	m-st	1,09	10.11	1,09	80	89,93

775 bar im Quarzrohr bei 60 % Füllgrad in 5 N HCl führte bei einer Reaktionsdauer bis zu 9 Tagen nicht zum gewünschten Ergebnis. Unter diesen Bedingungen konnte keine merkliche Reaktion festgestellt werden.

4.4. Das System Wolfram - Tellur

4.4.1. Literaturübersicht

Im System Wolfram - Tellur existiert im Gegensatz zu den vorher besprochenen Systemen nur eine binäre Verbindung, nämlich das Wolfram(IV) - tellurid, WTe_2. Alle Versuche, weitere binäre Verbindungen im System Wolfram - Tellur zu synthetisieren, führten nicht zum gewünschten Erfolg. Ein Tritellurid analog dem Trisulfid und Triselenid wurde bisher nicht beobachtet.

Goldschmidt [83] vermutete, daß WTe_2 isostrukturell mit WS_2 und WSe_2 sei, dies wurde jedoch niemals durch eine Strukturuntersuchung bestätigt. Ausführliche Untersuchungen ergaben, daß WTe_2 eine von WS_2 und WSe_2 abweichende Struktur besitzt [84,85]. Spätere Untersuchungen bestätigten die orthorhombische Struktur des Wolframditellurids [77,86-88]. Die Gitterkonstanten von WTe_2 sind in Tab. 1 auf Seite 43 enthalten.
Die Bestimmung der pyknometrischen Dichte ergab einen Wert von $d_{pykn.} = 9{,}51\ g \cdot cm^{-3}$. Daraus ergibt sich ein Zellinhalt von vier Formeleinheiten WTe_2 in der Einheitszelle und eine theoretische Dichte von $d_{röntg.} = 9{,}44\ g \cdot cm^{-3}$.

4.4.2. Darstellung und Charakterisierung der Präparate

Über das System Wolfram - Tellur aus der Gruppe der behandelten Systeme Metall - Chalkogen ist bisher am wenigsten bekannt. Als einzige binäre Verbindung gilt das WTe_2 als gesichert. Es sollte deshalb versucht werden, das Ditellurid mit Hilfe anderer Synthesewege darzustellen.

Dabei wurden folgende Synthesewege eingeschlagen:

1. Nach der Methode von Cambi [54)]
2. Durch direkte Reaktion von W und Te
3. Durch Umkristallisation von WTe_2

4.4.2.1. Züchtungsversuche nach Cambi

In dieser Versuchsreihe wurden folgende Reduktionsmittel eingesetzt, Natriumformiat, Natriumoxalat, Oxalsäure, sowie Gemische aus Oxalsäure und Natriumformiat.

Als Ampullenmaterial dienten Silberrohr, Quarzrohr (Aussendurchmesser: 4,5 bzw. 5 mm), zum Teil auch außen versilbertes Quarzrohr der gleichen Qualität, Pyrexglas und Nickelrohr.

Mit Natriumformiat verläuft diese Reaktion im idealen Fall nach folgender Gleichung ab:

$$WO_3 + 2\ Te + 3\ NaCOOH \xrightleftharpoons{aq.} WTe_2 + 3\ NaHCO_3(aq.)$$

Bei Temperaturen zwischen 210 und 240 °C und Drucken von 20 bis 35 bar war keine merkliche Reaktion zu beobachten. Diese Versuche wurden in Pyrex-Glasampullen durchgeführt, der Füllgrad wurde dabei zwischen 60 und 70 % variiert. Als Lösungsmittel diente dabei 0,1 N HCl, um eine Reaktion mit dem Wandmaterial nach Möglichkeit zu verhindern. Die Debye - Scherrer - Diagramme dieser Versuche zeigten in der Hauptsache die Linien der Ausgangsstoffe WO_3 und Te, wobei die WO_3-Linien zum Teil sehr diffus waren. Dies läßt auf eine teilweise Reduktion des eingesetzten WO_3 schließen, was auch rein optisch schon an der hellgrünen bis tiefblauen Farbe zu erkennen war. Unter den bei diesen Versuchen gewählten Bedingungen von Druck und Temperatur scheint eine Synthese von WTe_2 nicht möglich zu sein.

Die Versuche in der Hydrothermalapparatur mit hängender Autoklavenanordnung wurden bei Temperaturen zwischen 350 und 380 °C und Drucken zwischen 560 und 1500 bar durchgeführt. Als Ampullenmaterial wurde dabei Quarzrohr mit einem Außendurchmesser von 5 mm verwendet, der Füllgrad wurde zwischen 65 und 70 % variiert. Die dünnen Quarzrohre erwiesen sich jedoch als nicht sehr widerstandsfähig. Beim überwiegenden Anteil dieser Versuche gingen die Ampullen während des Versuchsablaufs zumeist am oberen Ende zu Bruch. Die Unterteile der Ampullen waren meistens noch so gut erhalten, daß eine Untersuchung der restlichen Substanz möglich war. Es zeigte sich,

daß bei diesen Versuchen Wasser als Druckmedium nicht sehr geeignet war, da die Gefahr einer Reaktion des Ampullenmaterials mit dem umgebenden Wasser bestand. Um dieser Gefahr auszuweichen, wurden Versuche mit außen versilberten Quarzrohren und andererseits mit CO_2 als Druckmedium durchgeführt. Nach einer Versuchsdauer von 3 bis 9 Tagen wurde bei allen Versuchen noch nicht umgesetzte Ausgangssubstanz in Form von WO_3 und Te nachgewiesen. Bei den meisten dieser Versuche konnte ein Teil der Beugungsreflexe dem gewünschten Reaktionsprodukt WTe_2 zugeordnet werden. Bei einigen Versuchen mit versilberten Quarzrohren bildete sich außerdem noch Ag_2Te, Hessit, was erst durch das Zerplatzen der Ampullen während des Versuchsablaufs ermöglicht wurde.

In der Kristallzüchtungsapparatur wurde Nickel als Ampullenmaterial verwendet. Die Versuche wurden im Temperaturgradienten von 350 - 310, 348 - 320 und 352 - 342 °C durchgeführt. Die Drucke lagen dabei zwischen 175 und 1400 bar. Die Versuchsdauer betrug 12 bis 38 Tage. Der Füllgrad variierte von 50 bis 70 %. Als Lösungsmittel wurde entweder Wasser oder eine schwach alkalische Lösung (5 %-ige NaOH) verwendet. Aus den Röntgendiagrammen ergibt sich, daß bei allen Versuchen Ni_3Te_2 als Hauptprodukt gebildet wurde. Die Ausgangsstoffe WO_3 und Te traten bei einigen Versuchen als Hauptbestandteile, bei anderen als Nebenbestandteile auf. Weiterhin wurde die Bildung von $NiTe_{1,85-2,0}$, Melonit, als Nebenbestandteil

beobachtet. Bei einigen Versuchen waren außerdem Spuren von WO_2 und NiO zu verzeichnen. In allen Röntgendiagrammen waren zusätzlich Linien vorhanden, die dem gewünschten Reaktionsprodukt WTe_2 zugeordnet werden konnten.

Die Reaktion mit Natriumoxalat als Reduktionsmittel läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$WO_3 + 2\ Te + 3\ Na_2C_2O_4 \overset{aq.}{\rightleftharpoons} WTe_2 + 6\ NaHCO_3(aq.)$$

Ein Teil dieser Versuche wurde in der Hydrothermalapparatur mit hängender Autoklavenanordnung durchgeführt. Dabei wurde bei Temperaturen von 265 bis 320 °C und Drucken von 560 bis 1000 bar gearbeitet. Der Füllgrad variierte zwischen 60 und 65 %. Als Ampullenmaterial diente Silberrohr, sowie dünnes Quarzrohr. Das Arbeiten mit Silberrohr erwies sich als unvorteilhaft, da das eingesetzte Tellur bevorzugt mit dem Silber zu Ag_2Te, Hessit [54], reagierte und somit das Ampullenmaterial zerstörte. Daneben konnten im Röntgendiagramm stets die Ausgangsstoffe WO_3 und Te nachgewiesen werden. Außerdem traten zusätzlich Linien auf, die dem gewünschten Produkt WTe_2 zugeordnet werden konnten. Versuche im Quarzrohr führten offensichtlich überwiegend zur Bildung von WTe_2, die Ausgangsstoffe WO_3 und Te traten hier lediglich als Nebenbestandteile oder gar als Spuren in Erscheinung. Diese Reaktionsvariante liefert einen deutlichen Hinweis dafür, daß es auf hydrothermalem Wege möglich sein muß, WTe_2 zu synthetisieren.

Die Reduktion mit Oxalsäure verläuft ähnlich wie die mit Natriumoxalat:

$$WO_3 + 2\ Te + 3\ H_2C_2O_4 \xrightleftharpoons{aq.} WTe_2 + 6\ H_2CO_3$$
$$\longrightarrow WTe_2 + 6\ H_2O + 6\ CO_2$$

Diese Versuche wurden ausschließlich in der Hydrothermalapparatur mit hängender Autoklavenanordnung durchgeführt. Als Ampullenmaterial wurden dünne Quarzrohre verwendet, der Füllgrad lag dabei zwischen 60 und 70 %. Es wurde bei Temperaturen von 350 bis 450 °C und bei Drucken von 1000 bis 1500 bar gearbeitet. Die Reaktion ergab im wesentlichen WO_3 und Te, daneben konnten aber eindeutig zusätzliche Linien dem gewünschten Produkt WTe_2 zugeordnet werden. Zum gleichen Ergebnis führten auch Versuche mit einem Gemisch von Oxalsäure und Natriumformiat als Reduktionsmittel.

Es kann also abschließend festgestellt werden, daß die Methode von Cambi mit Natriumformiat, Natriumoxalat, Oxalsäure oder aus Gemischen derselben als Reduktionsmittel für die hydrothermale Synthese von WTe_2 als geeignet erscheint. Ein großes Problem bei der Durchführung der Versuche ist allerdings die Wahl des richtigen Ampullenmaterials. Edelmetalle, wie Gold oder Silber, reagieren lebhaft mit dem eingesetzten Chalkogen, Nickel scheint aus dem gleichen Grunde weniger geeignet zu sein. Bei der Verwendung von dünnen Quarzrohren ergeben sich

schwierige mechanische Probleme, außerdem ist es nur für Reaktionen im sauren Medium geeignet. Eine Reindarstellung von WTe_2 ist daher mit den in dieser Arbeit angewendeten Methoden mit äußersten Schwierigkeiten verbunden.

4.4.2.2. Reaktion von W und Te

Synthesen von WTe_2 aus den Elementen im Temperaturgradienten von 218 - 186 und 290 - 259 °C und einem Druck von 840 bar führten nicht zum gewünschten Erfolg. Es wurde dabei in Quarzampullen mit einem Füllgrad zwischen 55 und 60 % gearbeitet. Als Lösungsmittel diente dabei 4 N und 5 N HCl. Die Ausgangssubstanzen blieben bei dieser Reaktion fast unverändert. Jedoch hatte ein Teil des eingesetzten W zu Wolframblau reagiert. Im Röntgendiagramm waren außerdem zusätzlich schwache Linien von WO_3 und WO_2 zu erkennen.

4.4.2.3. Umkristallisation von WTe_2

Die Umkristallisationsversuche von WTe_2 (EGA-Chemie KG) wurden ausschließlich in der Kristallzüchtungsanlage im Quarzrohr mit Halogenwasserstoffsäuren als Lösungsmittel durchgeführt.

Die Versuche wurden im Temperaturgradienten von 206 - 180 und 269 - 240 °C, sowie bei Drucken zwischen

800 und 875 bar vorgenommen. Als Mineralisator diente HBr in verschiedenen Konzentrationen (6 - M, 9 - M), sowie 5 - M HJ, ein Versuch wurde mit 60 %-iger $HClO_4$ durchgeführt. Der Füllgrad der Quarzampullen lag bei 40 bis 60 %. Die Reaktionsdauer betrug 11 bis 33 Tage. Die Versuche mit Halogenwasserstoffsäuren ergaben durchweg sehr gut kristallines WTe_2, größere Kristalle konnten jedoch unter dem Mikroskop nicht ausgemacht werden. Ein Vergleich der Röntgenpulverdaten von WTe_2 mit den Werten von Opalovskii [87] findet sich in Tab. 4. Bei den Versuchen mit 6 - M HBr wurden im Debye - Scherrer - Diagramm zusätzlich schwache Reflexe von Te festgestellt, dies läßt auf eine beginnende teilweise Zersetzung des eingesetzten WTe_2 schließen. Der Versuch mit 60 %-iger $HClO_4$ als Mineralisator ergab, wie auch nicht anders zu erwarten, eine weitgehende Zersetzung des Ausgangsmaterials. Im Debye - Scherrer - Diagramm konnten neben noch vorhandenem WTe_2 deutlich auch Linien von WO_3 und Te festgestellt werden. Die Zersetzung konnte auch optisch an der teilweisen Gelbfärbung des Reaktionsproduktes beobachtet werden. Auch dieser Versuch führte also nicht zur Bildung von größeren WTe_2-Kristallen.

Tab. 4 Pulverdaten von WTe_2 Vergleich mit [87]

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$d_{gem.}$ (Å)	hkl	$d_{ber.}$ (Å)	I/I_o	$2\vartheta_{ber.}$
1	12,60	vst	7,03	002	7,03	100	12,58
2	15,45	w	5,735	011	5,73	6	15,45
3	25,35	w	3,513	004	3,514	5	25,32
4	29,25	m	3,053	110	3,046	37	29,30
5	29,98	m-w	2,980	111	2,977	15	29,99
6	31,23	m-w	2,864	022	2,866	23	31,18
7	32,00	st	2,797	103	2,795	75	31,99
				112	2,794		32,01
8	35,10	st	2,557	015	2,565	61	34,95
				113	2,553		35,12
9	38,45	m-st	2,341	006	2,342	33	38,40
				024	2,341		38,42
10	40,80	m	2,212	122	2,213	34	40,74
11	41,25	m	2,189	105	2,187	22	41,24
12	43,33	w	2,088	123	2,087	16	43,32
13	43,85	m	2,065	115	2,066	34	43,78
14	46,78	w	1,942	106	1,944	16	46,68
				124	1,943		46,71
15	47,60	m	1,910	017	1,912	20	47,51
				033	1,911		47,54
16	49,03	m	1,858	116	1,857	13	49,01
17	51,40	m-w	1,778	131	1,779	18	51,31
18	52,03	m	1,756	008	1,757	26	52,00
19	52,50	m	1,742	200	1,742	36	52,48
20	54,18	m-w	1,6914	027	1,6913	18	54,18
				202	1,6904		54,21
21	54,75	w	1,6751	133	1,6752	10	54,75
22	61,20	w	1,5131	135	1,5130	9	61,21
23	64,25	w	1,4485	223	1,4482	8	64,26
24	65,45	w	1,4248	109	1,4248	8	65,45

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$d_{gem.}$ (Å)	hkl	$d_{ber.}$ (Å)	I/I_o	$2\vartheta_{ber.}$
25	66,50	w	1,4048	00.10	1,4054	5	66,47
				029	1,3981		66,86
26	66,88	m-w	1,3978	206	1,3976	14	66,89
				224	1,3972		66,91
27	70,63	w	1,3324	231	1,3326	8	70,62
28	73,50	w	1,2873	217	1,2876	9	73,48
				233	1,2871		73,52
29	77,10	m-w	1,2360	208	1,2368	16	77,04
				047	1,2365		77,06
30	79,88	m	1,1998	10.11	1.1995	24	79,90
31	81,75	w	1,1770	139	1,1778	12	81,68
				151	1,1770		81,75
32	83,05	w	1,1619	236	1,1622	9	83,02
				241	1,1619		83,05
33	86,25	w	1,1268	312	1,1269	6	86,24
				303	1,1268		86,25

5. Das System Wolfram - Sauerstoff

5.1. Literaturübersicht

5.1.1. Oxide des Wolframs

Im System Wolfram - Sauerstoff treten zahlreiche feste Verbindungen auf. Eine zusammenfassende Übersicht darüber ist in der neuesten Ausgabe des Landolt-Börnstein [89] enthalten.

Das Oxid mit der niedrigsten Oxidationsstufe, das bisher bekannt ist, ist das kubische W_3O, das auch als ß-Wolfram bezeichnet wird. Es herrschen allerdings unterschiedliche Auffassungen darüber, ob diese Verbindung ein echtes Oxid oder lediglich eine feste Lösung von Sauerstoff im Wolframgitter darstellt. W_3O ist die einzige Verbindung,die zwischen der Zusammensetzung W und WO_2 vermutet wird.

Zwischen der Zusammensetzung WO_2 und WO_3 existiert eine Vielzahl von Oxiden mit relativ kompliziert erscheinenden Formeln und Strukturen,die jedoch trotzdem verhältnismäßig einfach aufgebaut und strukturell sehr nahe miteinander verwandt sind.

Das braune monokline WO_2, auch Wolframdioxid genannt, ist sehr gut untersucht und eindeutig charakterisiert. Es kristallisiert in einem verzerrten Rutil-Gitter, dem sogenannten MoO_2 - Typ.

Bei der Zusammensetzung $WO_{2,72}$ bilden sich monokline rotblaue Nadeln. Aus Strukturuntersuchungen ergibt sich für dieses γ - Wolframoxid die Formel $W_{18}O_{49}$.

Im Bereich von $WO_{2,90}$ bis WO_3 treten Oxide auf, die Glieder homologer Reihen der allgemeinen Zusammensetzung Me_nO_{3n-1} und Me_nO_{3n-2} sind. Ihre Bildung erfolgt bei erhöhten Temperaturen durch sogenannte Schertransformation, ihre Strukturen sind sehr nahe verwandt mit dem ReO_3 - Gittertyp.

Der erste Vertreter dieser Serie ist das monokline $WO_{2,90}$. Es kristallisiert in sehr dünnen blauen Nadeln. Aufgrund des strukturellen Aufbaus hat die Formulierung $W_{20}O_{58}$ gegenüber $W_{10}O_{29}$ den Vorzug für das ß - Wolframoxid.

Bei der Zusammensetzung $WO_{2,95}$ bildet sich ein blauschwarzes Kristallpulver. Analytische und röntgenographische Untersuchungen führten zu der Formulierung $W_{40}O_{118}$. Dieses Oxid ist strukturell sehr eng verwandt mit $W_{20}O_{58}$, jedoch tritt gegenüber ß - Wolframoxid eine Verdoppelung der c - Achse auf, sodaß auch hier die Formulierung $W_{40}O_{118}$ gegenüber $W_{20}O_{59}$ den Vorrang hat. $W_{40}O_{118}$ kristallisiert ebenfalls im monoklinen System, es unterscheidet sich jedoch in Bezug auf die Raumgruppe vom $W_{20}O_{58}$ dadurch, daß es eine leicht gewellte Anordnung der Wolframatome aufweist.

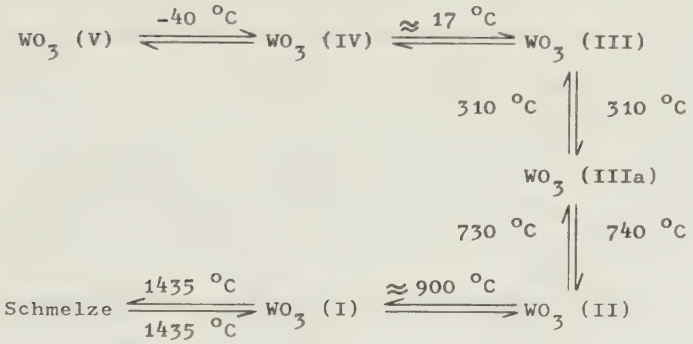
Bei Temperaturen zwischen 1050 und 1225 °C kommt es im Vakuum zur Bildung eines Oxids der Zusammensetzung $WO_{2,96}$. Aus Einkristallaufnahmen, Dichtemessungen und chemischer Analyse folgt eine Formel von $W_{50}O_{148}$ für die als α - $WO_{2,96}$ bezeichnete Phase.

Führt man diese Synthese in Argonatmosphäre bei Temperaturen zwischen 1250 und 1300 °C durch, so kommt es ebenfalls zu der Bildung eines Oxids der Zusammensetzung $WO_{2,96}$. Einkristallaufnahmen führen zu einer Halbierung der c - Achse gegenüber dem oben erwähnten α - $WO_{2,96}$. Für die als ß - $WO_{2,96}$ bezeichnete Phase ergibt sich somit die Formulierung $W_{25}O_{74}$. Beide Phasen kristallisieren im monoklinen System in Form blauschwarzer nadelförmiger Kristalle.

Syntheseversuche bei der Zusammensetzung $WO_{2,98}$ führen zur Bildung dunkler blaugrüner halbtransparenter Kristalle, die plättchenförmig oder in Form kurzer Zylinder auftreten. $WO_{2,98}$ kristallisiert im monoklinen System. Einkristallaufnahmen und Dichtemessungen sind mit der Annahme von vier W - Atomen in der Einheitszelle vereinbar, daher hat eine Formulierung als $W_4\ O_{12-x}$ gegenüber der möglichen Formel $W_{80}O_{238}$ eindeutig den Vorzug.

Von der α - Phase des Systems Wolfram - Sauerstoff, dem WO_3, sind bisher sieben verschiedene Modifikationen bekannt.

Umwandlungsschema für reines WO_3:



Bei Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop wurde außerdem eine kubische Modifikation WO_3 (VI) gefunden.

Eine genaue Übersicht der erwähnten Wolframoxide mit Kristalldaten und Strukturen findet sich in der neuesten Ausgabe des Landolt - Börnstein [89]. Ein dort ebenfalls erwähntes Oxid der Zusammensetzung $W_{20}O_{50}$ konnte nach Studium der angegebenen Originalliteratur [94] nicht bestätigt werden. Aufgrund der identischen Gitterkonstanten liegt eine Verwechslung mit $W_{20}O_{58}$ nahe.

In der älteren Literatur [90] findet man Angaben über die Oxide W_4O_3, W_2O_3, W_3O_{11}, W_5O_8, W_5O_9 und W_5O_{14}, ihre Existenz erscheint jedoch äußerst fraglich. Spätere Untersuchungen [91] haben ergeben, daß es sich bei diesen Oxiden größtenteils um verschiedene Wolframblaupräparate im Gemisch mit nicht umgesetztem metallischem Wolfram handel-

te. Ein ebenfalls erwähntes molybdänanaloges W_8O_{23} wurde von den ursprünglichen Autoren [92] später zurückgezogen. Ein außerdem vermutetes Oxid der Zusammensetzung WO [90] gilt als nicht restlos gesichert.

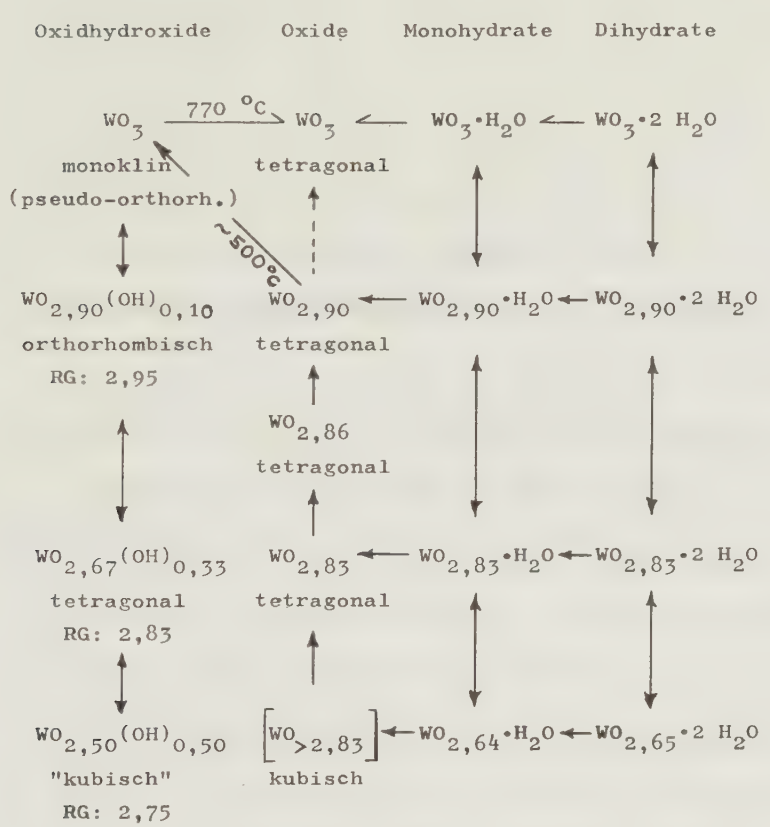
Die als "Zwischenoxide" bezeichneten Verbindungen W_2O_5, sowie W_4O_{11} [90] konnten durch spätere Arbeiten [91,93,94] nicht bestätigt werden.

5.1.2. Oxidhydroxide und Oxidhydrate

Durch Reduktion von Wolframtrioxid mit Zink und Salzsäure erhält man eine Reihe genotypischer Wolframblauoxidhydroxide der allgemeinen Formel $WO_{3-x}(OH)_x$ mit $x = 0,10 - 0,50$ [95].

In Tab. 5 ist eine zusammenfassende Übersicht über die genotypischen Reihen der Wolframblauverbindungen aufgeführt. Durch Reduktion von $WO_3 \cdot H_2O$ und $WO_3 \cdot 2\ H_2O$ mit Zink und Salzsäure erhält man zwei Reihen genotypischer Oxidhydrate, diese Verbindungen sind von blauer Farbe und äußerst luftempfindlich. Der niedrigste erreichbare Reduktionsgrad ergab sich zu RG : 2,64. Unterzieht man diese Verbindungen einem isobaren Abbau, so erhält man daraus wasserfreie Wolframblauoxide der allgemeinen Zusammensetzung WO_{3-x} mit $x = 0,10 - \geq 0,17$, deren Strukturen sich von WO_3 ableiten lassen. Mit steigendem Reduktionsgrad wird die pseudo-orthorhombische WO_3 - Zelle

Tab. 5 Genotypische Reihen der W - Blauverbindungen [96]



tetragonal verzerrt und geht schließlich in den kubischen ReO_3 - Typ über [96].

In der älteren Literatur [90] finden sich zahlreiche Angaben über Hydrate des Wolframtrioxids, die dort meist

als "Wolframsäuren" bezeichnet werden. Von den dort erwähnten festen Hydraten haben nur drei einer späteren Überprüfung [97] standgehalten. Angaben über die Darstellungsmöglichkeiten von $WO_3 \cdot 2\ H_2O$, $WO_3 \cdot H_2O$ und $WO_3 \cdot 1/2\ H_2O$ finden sich bei Buchholz [97] und bei Freedman [98]. Trotzdem diese Verbindungen schon seit langer Zeit bekannt waren, lagen keine verläßlichen Angaben über die Art der Bindung des Wassers und demzufolge über ihre mögliche Struktur vor. Erst Untersuchungen mit IR - und Protonenresonanzspektren [99] brachten eine Klärung dieses Problems. Danach sind die bisher gewählten Formulierungen $H_2WO_4 \cdot H_2O$, $WO(OH)_4$, $WO_2(OH)_2 \cdot H_2O$, sowie H_2WO_4 oder $WO_2(OH)_2$ für die festen Hydrate des Wolframtrioxids hinfällig, auch eine Formulierung mit H_3O^+-Ionen ist nicht zutreffend. In beiden Verbindungen liegt das Wasser als Kristallwasser gebunden vor. Damit kommt als einzige Formulierung für das Dihydrat nur $WO_3 \cdot 2\ H_2O$ und für das Monohydrat $WO_3 \cdot H_2O$ in Betracht. Beide Verbindungen sind isomorph mit den entsprechenden festen Hydraten des Molybdäntrioxids, deren Kristallstrukturen in jüngster Vergangenheit aufgeklärt werden konnten [100,101].

5.2. Syntheseversuche

5.2.1. WO_3 und niedere Wolframoxide

Zur Darstellung von WO_3 und von niederen Wolframoxiden wurden folgende Synthesewege eingeschlagen:

1. Reaktion mit oxidierenden Säuren
2. Fällung und Umkristallisation
3. Reaktion mit Reduktionsmitteln

Als Ausgangssubstanzen wurden verwendet:
WO_3 99,9 % puriss. (Fluka AG), W purum (Fluka AG), H_2WO_4 puriss. und $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$ p.a., beide (Merck AG), sowie nach Freedman [98] selbst dargestelltes $WO_3 \cdot 2\ H_2O$ und $WO_3 \cdot H_2O$.

5.2.1.1. Reaktion mit oxidierenden Säuren

Die Versuche dieser Serie wurden ausschließlich in der Kristallzüchtungsanlage durchgeführt. Als Ampullenmaterial kam in allen Fällen Quarzrohr zur Anwendung. Der niedrigste Füllgrad lag dabei bei 25 %, gewöhnlich wurde jedoch mit Füllgraden zwischen 40 und 60 % gearbeitet.

Die Umsetzung von WO_3 mit Perchlorsäure verschiedener Normalitäten (2,0 - 9,15 N) erfolgte im Temperaturgradienten von 215 - 183 °C bis 290 - 259 °C und bei Drucken

zwischen 575 und 860 bar. Die Reaktionsdauer dieser Versuche lag zwischen 7 und 15 Tagen. Nach der Hydrothermalbehandlung hatte das Reaktionsprodukt eine kräftige leuchtend hellgelbe Farbe, die überstehende Lösung erschien farblos. Eine mikroskopische Betrachtung ergab den polykristallinen Charakter des Reaktionsproduktes, größere Kristalle konnten nicht beobachtet werden. Aus Debye - Scherrer - und Diffraktometer - Aufnahmen war zu ersehen, daß es sich um sehr gut kristallisiertes WO_3 handelte. Im IR - Spektrum traten keine Wasserbanden auf, die Bandenlagen der Metall - Sauerstoff - Schwingungen sind in guter Übereinstimmung mit den bekannten Werten. In Abb. 12 sind die IR - Spektren des Ausgangsproduktes WO_3 (Merck AG), von hydrothermal behandeltem WO_3 und von Wolframblauoxid WO_{3-x} gegenübergestellt. Ein Vergleich der IR - Banden dieser drei Produkte befindet sich in Tab. 6.

Tab. 6 Vergleich der IR - Frequenzen in cm^{-1}

WO_3 (Merck AG)		WO_3 (hydroth.)		WO_{3-x} (Blauox.)	
1035	550_s	1034	550	1037	548
	441	1010_s		1010_s	448
	370_s		370_s	955	372_s
932	355	916	355	939	353
818		813	321	814	320
750	275	758	275	748	273

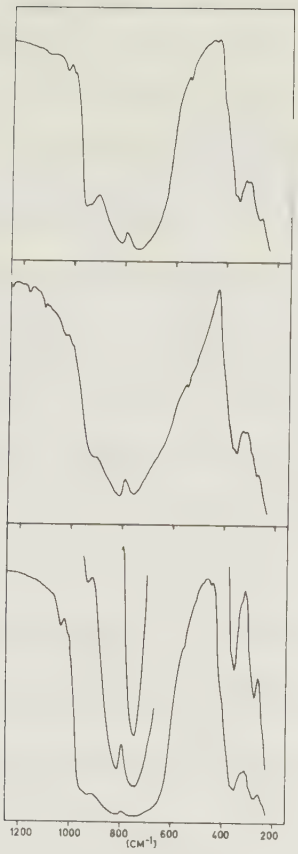


Abb. 12 Vergleich der IR - Spektren von WO_3

Oben: WO_{3-x} (Blauoxid)

Mitte: WO_3 (hydrothermal)

Unten: WO_3 (Merck AG)

Versuche mit dem Monohydrat, $WO_3 \cdot H_2O$, als Ausgangsprodukt und Perchlorsäure verschiedener Normalitäten (2,0 - 6,0 N) wurden im Temperaturgradienten zwischen 201 - 175 und 283 - 253 °C und bei Drucken zwischen 575 und 680 bar durchgeführt. Die Reaktionsdauer wurde hier ebenfalls zwischen 7 und 15 Tagen variiert. Nach Ablauf der Versuche war ein gelbes Reaktionsprodukt entstanden, das aber nicht ganz so kräftig gefärbt war wie in der vorstehenden Versuchsreihe. Unter dem Mikroskop waren allerdings auch bei diesen Präparaten keine größeren Kristalle erkennbar. Debye - Scherrer - Aufnahmen zeigten jedoch, daß sich auch bei diesen Versuchen sehr gut kristallines WO_3 gebildet hatte. Die IR - Spektren stimmten ebenfalls mit den oben beschriebenen überein.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde metallisches W mit Perchlorsäure (1,0 - 2,0 N) umgesetzt. In diesen Fällen lagen die Temperaturgradienten zwischen 201 - 175 und 289 - 257 °C, die jeweiligen Drucke variierten zwischen 825 und 860 bar. Bei dieser Reihe betrug die Versuchsdauer zwischen 11 und 22 Tagen. Bei all diesen Versuchen wurde das eingesetzte metallische W vollständig umgesetzt. Als Oxidationsprodukt bildete sich leuchtend hellgelbes WO_3, das nach Debye - Scherrer - Aufnahmen sehr gut durchkristallisiert war. Jedoch führte auch dieser Syntheseweg nicht zur Ausbildung von WO_3 - Kristallen. Die Infrarotuntersuchungen ergaben das gleiche Spektrum wie in den beiden vorgenannten Versuchsreihen.

Weiterhin wurde die Umsetzung von metallischem W mit $Na_2S_2O_8$ in 2 N H_2SO_4 versucht Dabei wurde bei einem Temperaturgradienten von 290 - 251 °C und einem Druck von 575 bar gearbeitet. Die Reaktionsdauer betrug in diesem Fall 32 Tage. Die Ergebnisse dieses Versuchs waren weniger befriedigend als die Umsetzung mit Perchlorsäure. Das Ausgangsprodukt Wolfram wurde bei dieser Reaktion nicht vollständig umgesetzt. Das entstandene Reaktionsprodukt hatte eine schmutzig gelbgrüne Farbe. Im Röntgendiagramm traten neben Reflexen von WO_3 auch diejenigen von W auf.

Die Umsetzung von Wolframtrioxid, dem Monohydrat und von metallischem Wolfram mit Perchlorsäure verschiedener Normalität führt zur Bildung von polykristallinem, wasserfreiem WO_3. Dieses ist sehr gut durchkristallisiert, größere Kristalle können mit Hilfe dieser Darstellungsmethoden allerdings nicht gewonnen werden.

5.2.1.2. Fällung und Umkristallisation

Die Versuche dieser Reihe wurden im Bombenrohr durchgeführt, dabei diente Pyrexglas als Ampullenmaterial. Bei allen Versuchen wurde mit einem Füllgrad von 60 % gearbeitet.

Bei den Fällungsreaktionen mit anschließender Umkristallisation wurde $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$ mit Salzsäuren verschiedener Normalitäten (3,0 - 4,5 N) umgesetzt. Die bei diesen Ver-

suchen angewendeten Temperaturen lagen zwischen 125 und 130 °C, daraus ergibt sich ein Innendruck zwischen zwei und drei bar. Die Versuchsdauer betrug hier einheitlich 20 Tage. Die gebildeten Reaktionsprodukte hatten eine blaßgelbe Farbe. Nach Röntgen- und IR - Aufnahmen handelte es sich dabei um polykristallines WO_3. Kristalle konnten bei den angewendeten Reaktionsbedingungen in keinem Fall beobachtet werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde nach Freedman [98] dargestelltes $WO_3 \cdot 2\ H_2O$ und $WO_3 \cdot\ H_2O$ mit 0,1 N HCl bei Temperaturen zwischen 120 und 130 °C und Drucken von zwei bis drei bar umgesetzt. Auch hier wurde mit einer Reaktionsdauer von 20 Tagen gearbeitet. Die erzielten Versuchsergebnisse unterschieden sich in keiner Weise von denen der vorgenannten Versuchsreihe. Die angewendeten Versuchsbedingungen führen zu einer vollständigen Entwässerung der eingesetzten Hydrate. Die blaßgelben Reaktionsprodukte konnten an Hand von Röntgen- und IR - Spektren als polykristallines WO_3 identifiziert werden, die Bildung von WO_3 - Kristallen wurde bei dieser Darstellungsmethode ebenfalls nicht beobachtet.

5.2.1.3. Reaktion mit Reduktionsmitteln

Die Versuche dieser Reduktionsserien wurden bis auf eine Ausnahme durchweg in der Kristallzüchtungsanlage in Quarzampullen durchgeführt. Es wurde mit Füllgraden zwischen

50 und 60 % gearbeitet, wobei der Regelfüllgrad bei 60 % lag.

Zunächst sollte versucht werden, WO_3 mit Wasserstoffperoxid und Salzsäure verschiedener Normalitäten (2,0 - 4,0 N) zu reduzieren. Mit 2 N HCl und H_2O_2 erfolgte bei einer 15 - tägigen Behandlung im Bombenrohr bei 150 °C und einem Druck von etwa 5 bar praktisch keine sichtbare Veränderung. Der Bodenkörper hatte nach der Reaktion fast die gleiche blaßgelbe Farbe wie das Ausgangsprodukt. Im Röntgenbeugungsdiagramm traten ausschließlich die Linien von WO_3 auf.

Die Umsetzung von WO_3 mit H_2O_2 und 2 N HCl im Temperaturgradienten von 266 - 237 °C und bei einem Druck von 575 bar, sowie von 373 - 207 °C (negative Bombenneigung) und einem Druck von 430 bar führte fast zu dem gleichen Ergebnis wie die Reaktion im Bombenrohr. Nach einer Reaktionsdauer von 6 bis 29 Tagen hatte sich eine blaßgelbe, zum Teil fast weiße Substanz gebildet, die im Röntgendiagramm ausschließlich die Beugungslinien von WO_3 aufwies. Eine Steigerung der Säurestärke der eingesetzten Salzsäure auf 3,5 N führte ebenfalls nicht zu einer Reduktion des Ausgangsproduktes WO_3. Diese Reaktion wurde im Temperaturgradienten von 395 - 217 °C (negative Bombenneigung) und einem Druck von 575 bar über einen Zeitraum von 36 Tagen durchgeführt. Der Hauptanteil des Reaktionsproduktes wies die bereits oben erwähnte blaß-

gelbe Färbung auf, teilweise waren jedoch auch dunkler gelbe Partikel zu beobachten. Beide ergaben das Beugungsdiagramm von WO_3.
Bei einer Säurestärke der Salzsäure von 4 N und einem Temperaturgradienten von 395 - 217 °C (negative Bombenneigung), sowie einem Druck von 430 bar führte die Reaktion von H_2O_2 mit WO_3 zu anreduzierten Produkten. Bei Reduktionszeiten zwischen 4 und 35 Tagen lag nach Reaktionsende ein blaßolivgrünes Produkt der allgemeinen Zusammensetzung WO_{3-x} (mit $x \ll 0,1$) vor. Die Röntgenbeugungsdiagramme waren immer noch identisch mit WO_3, es mußte sich also WO_3 mit einem sehr geringen Sauerstoffdefizit gebildet haben. Diese Präparate sind äußerst luftempfindlich. Bei der Aufbewahrung im Vakuumexsikkator erfolgt langsame, bei Aufbewahrung an der Luft ziemlich rasche Oxidation zu WO_3. Im feuchten Zustand geht diese Oxidation beschleunigt von statten.

Bei einer weiteren Reduktionsserie wurde Wolfram selbst als Reduktionsmittel eingesetzt. Es wurden Ausgangsmischungen von WO_3 und W der Zusammensetzung WO_2 mit Salzsäure verschiedener Konzentrationen (zwischen 0,01 bis 12 N) umgesetzt. Die Versuche wurden in Quarzampullen bei einem Füllgrad von jeweils 60 % durchgeführt. Dabei wurde mit verschiedenen Temperaturgradienten von 210 - 181, 290 - 259 und 290 - 251 °C, sowie Drucken zwischen 540 und 860 bar gearbeitet. Die jeweilige Reaktionsdauer lag zwischen 5 und 38 Tagen. Eine Auswahl der durchgeführten Versuche ist in Tab. 7 zusammengestellt. Bei al-

Tab. 7 Reduktionsserie: 2 WO_3 + 1 W + x N HCl

Nr.	x N HCl	Gradient T (°C)	Druck P (bar)	Füllgrad	Dauer in Tagen	Farbe Festkörper	Farbe Lösung
K 63	0,01	290-290-259	575	60 %	17	tiefblau	farblos
K 57	0,1	290-271-251	720	60 %	14	tiefblau	farblos
K 52	1,0	290-290-259	860	60 %	6	tiefblau	farblos
K 55	2,0	210-196-181	720	60 %	14	tiefblau	farblos
K 74	3,0	290-290-259	540	60 %	20	tiefblau	farblos
K 54	4,0	290-271-251	860	55 %	6	tiefblau	farblos
K 69	5,0	290-271-251	610	60 %	10	tiefblau	farblos
K 76	6,0	290-290-259	575	60 %	38	blauviolett	farblos
K 75	7,0	290-271-251	540	60 %	29	blauviolett	farblos
K 59	8,0	210-196-181	680	60 %	14	blauviolett	farblos
K 68	10,0	290-290-259	710	60 %	12	blauviolett	königsblau
K 60	12,0	290-271-251	680	60 %	14	blauviolett	königsblau

len Versuchen hatte deutlich sichtbar eine Reduktion des eingesetzten WO_3 stattgefunden. Tiefblaue bis blauviolette Ablagerungen im oberen Ampullendrittel zeugten von einem eindeutigen Stofftransport von der heißen Lösungszone zur kälteren Abscheidungszone. Die Ablagerungen befanden sich nach Versuchsende stets oberhalb des Flüssigkeitsmeniskus im Gasraum, bevorzugt an der Ampullenoberseite. Diese Ablagerungen hafteten sehr fest an der Ampullenwand und konnten nur durch sehr starke mechanische Bearbeitung entfernt werden. Ein Großteil des blauen Reaktionsproduktes setzte sich der Schwerkraft folgend am Ampullenboden ab. Bei Säurestärken bis etwa 1,0 N zeigte das Quarzglas nach Reaktionsende eine leichte Trübung, was auf eine , wenn auch geringe, Reaktion mit dem Wandmaterial schließen läßt. Bei einigen Versuchen waren auch deutlich weiße bis farblose Partikel in der Abscheidungszone erkennbar. Es handelte sich dabei wahrscheinlich um amorphes SiO_2. Auf allen Debye - Scherrer - Diagrammen waren noch deutlich die Linien von nicht umgesetztem Wolfram zu erkennen. Diese konnten daher gleichzeitig als innerer Standard verwendet werden. Die tiefblau gefärbten Reaktionsprodukte waren fast röntgenamorph. Sie wiesen nur wenige Beugungslinien auf, die von der Lage her dem Ausgangsprodukt WO_3 entsprachen, nicht aber von der Intensität her. Größtenteils waren die Linien sehr diffus. Diese Beobachtungen lassen auf eine ziemlich starke Störung des WO_3 - Gitters während des Reduktionsprozesses schließen. Mit steigender Säure-

stärke wurden die Beugungsdiagramme immer linienärmer, dies läßt die Vermutung zu, daß der Reduktionsgrad in direktem Zusammenhang mit der Stärke der eingesetzten Säure steht. Allerdings muß einschränkend gesagt werden, daß sich schlecht nachprüfen ließ, ob sich die jeweilige Reaktion im Gleichgewichtszustand befand und ob es zur Bildung einer einheitlichen Phase gekommen war.

Die erhaltenen Reaktionsprodukte waren äußerst empfindlich gegenüber Luftsauerstoff, besonders in feuchtem Zustand. Schon über Nacht trat selbst im geschlossenen, evakuierten Exsikkator eine Farbänderung von Tiefblau nach Olivgrün ein. Die Röntgendiagramme dieser reoxidierten Produkte zeigten eindeutig die Beugungslinien von WO_3, auch hinsichtlich der Intensitätsverteilung. Einige schwächere Linien erschienen aber auch hier noch diffus, sodaß noch ein gewisser Anteil von Gitterstörungen in Betracht gezogen werden muß.

Die gebildeten blauen Produkte enthielten nach mikroskopischer Betrachtung keine Kristalle, sondern bestanden aus polykristallinem Material. Außerdem konnte aufgrund der Röntgenaufnahmen nicht auf eine einheitliche Phase geschlossen werden. Eine Bestimmung des Oxidationsgrades war wegen der innigen Mischung mit metallischem Wolfram und der extrem leichten Oxidierbarkeit der Reduktionsprodukte nicht durchführbar. Aufgrund der nicht vorhandenen Wasserbanden im IR - Spekturm (s. Tab. 6; Abb. 12)

muß geschlossen werden, daß es sich bei den blauen Reduktionsprodukten mit hoher Wahrscheinlichkeit um oxidische Phasen der allgemeinen Zusammensetzung WO_{3-x} handelt.

Die Reaktionslösungen waren nach Versuchsende bei Säurestärken bis 8,0 N überwiegend farblos. Bei einem Experiment mit 4,0 N HCl war nach Versuchsende eine königsblaue, jedoch noch durchsichtige Färbung zu erkennen. Bei Säurestärken ab 10,0 N waren die Reaktionslösungen stets intensiv gefärbt. Normalerweise waren die Lösungen von königsblauer Farbe und zum Teil selbst im Durchlicht nahezu undurchsichtig. Am Ampullenboden konnte in fast allen Fällen grauschwarzes Wolfram ausgemacht werden, welches nicht an der Reaktion teilgenommen hatte. In einem Fall mit 10,0 N HCl konnte eine von der üblichen Färbung abweichende preußischblaue (blaugraue) Farbe beobachtet werden, das eingesetzte WO_3 hatte sich bei diesem Versuch fast vollständig gelöst. Das Auftreten der beobachteten intensiv gefärbten Lösungen läßt eindeutig den Schluß zu, daß WO_3 unter den gewählten Reaktionsbedingungen in Salzsäure bei Konzentrationen ab etwa 10 N sehr gut löslich ist. Dabei dürfte es ohne Zweifel zur Bildung von Isopolywolframaten kommen, die aufgrund von Beobachtungen an Mitführungsreaktionen auch eine wesentliche Rolle beim Stofftransport in hydrothermalen Lösungen spielen dürften.

5.2.1.4. Möglichkeiten des Stofftransports im System Wolframtrioxid - Wasser

Viele Oxide (z.B. WO_3), Hydroxide und Metalle zeigen bei erhöhten Temperaturen bei Behandlung mit Wasserdampf eine verstärkte Flüchtigkeit. Diese Erscheinung ist auf eine Wechselwirkung des Oxids (bzw. Hydroxids oder Metalls) mit Wasserdampf zurückzuführen. Allgemein läßt sich dieses heterogene Gleichgewicht für Oxide wie folgt beschreiben:

$$r\ Oxid_{(f)} + m\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons \left[(Oxid)_r \cdot m\ H_2O\right]_{(g)}$$

Die bei diesen Reaktionen gebildeten Hydroxide sind meist nur bei höheren Temperaturen beständig, bei niederen Temperaturen zerfallen sie wieder in Oxid und Wasser. Die Reversibilität dieses temperaturabhängigen Bildungsgleichgewichts ermöglicht einen Transport von Oxiden über die Gasphase. Derartige Reaktionen haben mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Natur bei der Entstehung von Lagerstätten eine wesentliche Rolle gespielt. Es liegt deshalb auf der Hand, sich diese Transportreaktion auch im Laboratorium zur Bildung von Mineralien und zur Züchtung von Kristallen zunutze zu machen. Ein weites Anwendungsgebiet ist hierbei die hydrothermale Synthese von oxidischen oder hydroxidischen Verbindungen.

Van Nieuwenburg und Blumendal [42] berichteten erstmals über die Möglichkeit, WO_3 in überkritischem Wasserdampf

bei einem Druck von 275 bar und einer Temperatur von 380 °C zu transportieren.
Ausführliche systematische Untersuchungen der Reaktion von WO_3 mit $H_2O_{(g)}$ wurden später von Glemser et al. [44-49] durchgeführt. Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit dieser Reaktion bei Wasserdampfdrucken bis zu 1 atm im Temperaturbereich von 400 bis 1100 °C. Dabei entsteht gasförmiges $WO_2(OH)_2$ gemäß folgender Gleichung:

$$WO_{3\,(f)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons WO_2(OH)_{2\,(g)}$$

Die Spezies $WO_2(OH)_2$ konnte mit Hilfe massenspektrometrischer Methoden eindeutig nachgewiesen werden.

Weitere Untersuchungen bei Wasserdampfdrucken zwischen 40 bis 400 atm und einer Temperatur von 500 °C [48,49] haben ergeben, daß man bei der Reaktion von Wolframtrioxid mit Wasserdampf zwei verschiedene Bereiche unterscheiden kann. Bis zu einer Gesamtdichte von 0,01 $g \cdot cm^{-3}$, das entspricht einem Druck von etwa 35 atm, gilt die oben beschriebene Gleichung mit der Assoziationszahl m = 1 und der Aggregationszahl r = 1. Im Dichtebereich zwischen 0,01 $g \cdot cm^{-3}$ ($\approx$ 35 atm) bis 0,20 $g \cdot cm^{-3}$ ($\approx$ 400 atm) wurde ein sehr starker Anstieg der Löslichkeit von WO_3 beobachtet. Aus der Steigung der gemessenen Kurve ergab sich für diesen Bereich eine Assoziationszahl von m = 3. Um diesen Messergebnissen gerecht zu werden, wurde zunächst eine Aggregationszahl von r = 6 angenommen.

Damit kann die Reaktion in diesem Bereich wie folgt formuliert werden:

$$6\ WO_{3\ (f)} + 3\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons W_6O_{15}(OH)_{6\ (g)},\ \text{d.h.}\ H_6W_6O_{21}$$

Ähnliche Ionen $\left[H\ W_6O_{21} \right]^{5-}$ entstehen beim Ansäuern von Wolframat-Lösungen [102,103]. Wie später gezeigt werden konnte polymerisiert dieses Ion relativ rasch zu einem Dodekawolframat-Ion $\left[H_2W_{12}O_{40} \right]^{6-}$ [104].

Die erhaltenen Ergebnisse lassen jedoch auch eine Deutung mit $r = 4$ gemäß folgender Gleichung zu:

$$4\ WO_{3\ (f)} + 3\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons W_4O_9(OH)_{6\ (g)},\ \text{d.h.}\ H_6W_4O_{15}$$

Diese Formulierung erscheint wegen des Auftretens eines kurzlebigen Tetrawolframat-Ions $\left[H_5W_4O_{16} \right]^{3-}$ [105] beim Ansäuern von Wolframat-Lösungen ebenfalls möglich. Das Tetrawolframat geht in noch nicht geklärter Reaktionsfolge ebenfalls in $\left[H\ W_6O_{21} \right]^{5-}$ über. Eine weitere mögliche Formulierung mit $r = 4$ wäre:

$$4\ WO_4^{2-} + 5\ H^+ \rightleftharpoons H_3W_4O_{15}^{3-} + H_2O$$

Welcher der beiden möglichen Fälle für den Stofftransport von WO_3 in hydrothermalen Lösungen in Frage kommt, ist mit letzter Sicherheit noch nicht geklärt. Eines kann jedoch für beide Fälle als sicher angenommen werden, daß der jeweiligen Primärreaktion eine Kondensations- oder Polymerisationsreaktion folgen muß.

5.2.2. Oxidhydrate des Wolframtrioxids

Zur Darstellung der festen Hydrate des WO_3 kamen verschiedene Methoden zur Anwendung. Einerseits wurde die Synthese von $WO_3 \cdot 2\ H_2O$ und $WO_3 \cdot\ H_2O$ nach einer von Freedman [98] beschriebenen Methode versucht, andererseits wurde ein Syntheseweg in Anlehnung an die Methode von Buchholz [97] beschritten.

5.2.2.1. Darstellung nach Freedman

100 ml einer 1,0 N wässrigen Lösung von $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$ werden unter ständigem Rühren bei 25 °C im Falle des Dihydrats bzw. bei 100 °C im Falle des Monohydrats in 900 ml einer 3,0 N wässrigen HCl-Lösung gegeben. Die Lösung wird 30 bis 45 Minuten bei der angegebenen Temperatur gehalten. Danach wird der Rührvorgang beendet, damit sich der gebildete Niederschlag absetzen kann. Im Falle des Monohydrats wird außerdem die Heizung abgeschaltet. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte wurde die überstehende Lösung abdekantiert und portionsweise mit 4 l 0,1 N HCl bei Raumtemperatur gewaschen. Anschließend wird der Niederschlag in ein Filter gegeben und mit 50 ml destilliertem Wasser in kleinen Portionen gewaschen. Dabei besteht im Falle des Monohydrats die Gefahr der Peptisation, während das Dihydrat nicht zur Peptisation neigt. Das orangegelbe Monohydrat wird danach bei der Darstellungstemperatur von 100 °C 2 - 3 Stunden lang im

Trockenschrank getrocknet. Das kanariengelbe Dihydrat wird längere Zeit bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Beide Synthesewege führen lediglich zur Bildung polykristalliner Produkte. Die Röntgenpulverdaten sind in sehr guter Übereinstimmung mit den bekannten Werten.

Tab. 8 Vergleich der IR - Frequenzen in cm^{-1}

$WO_3 \cdot 2\ H_2O$		$WO_3 \cdot\ H_2O$		WO_3	
gem.	Lit. [99]	gem.	Lit. [99]	gem.	Lit. [106]
3540	3560			1035	
3520				932	
3378	3420	3415	3200	818	815
3175	3180			750	752
1600	1600	1620	1620	550_s	
1004	1005			441	
937	945	940	948	370_s	390
913	918			355	362
700		675		275	
550_s		550			
422		448_{schw}			
		378			

In den Abb. 13 und 14 sind die IR - Spektren von $WO_3 \cdot\ H_2O$ und von $WO_3 \cdot 2\ H_2O$ dargestellt, die Synthese erfolgte nach dem Verfahren von Freedman. In Tab. 8 sind die gemessenen IR - Absorptionsfrequenzen den Literatur-Werten gegenübergestellt. Die gemessenen Werte beziehen sich auf KBr als Einbettungsmittel. Die Werte des Dihydrats und

des Monohydrats sind in guter Übereinstimmung mit den Literatur-Werten [99]. Die dort beschriebene Umwandlung des Dihydrats beim Pressen in KBr in das Monohydrat konn-

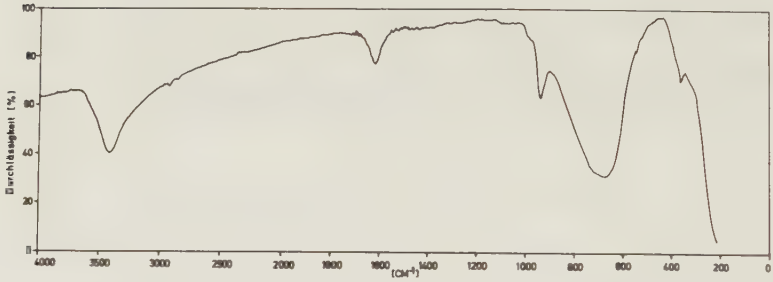


Abb. 13 IR - Spektrum von $WO_3 \cdot H_2O$

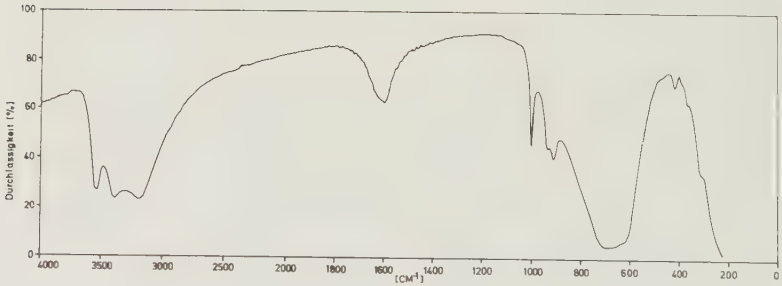


Abb. 14 IR - Spektrum von $WO_3 \cdot 2\ H_2O$

te an unseren Präparaten allerdings nicht beobachtet werden. Zum Vergleich sind in Tab. 8 zusätzlich noch die ge-

messenen und die theoretischen IR - Frequenzen von WO_3 aufgeführt.

5.2.2.2. Darstellung nach Buchholz

Wie bereits vorher erwähnt führt die Methode von Freedman lediglich zur Bildung polykristalliner Produkte. Es sollte daher auf einem anderen Wege, in Anlehnung an die Methode von Buchholz, versucht werden, Kristalle der festen Hydrate des WO_3 darzustellen. Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsreihe im geschlossenen Kolben im Ultrathermostaten durchgeführt. Dabei wurden jeweils 100 ml einer Lösung, die 0,1 M bzw. 0,01 M an $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$ und 0,05 N an HCl war, bei einer Temperatur von 70 °C zwischen 5 Tagen und 9 Wochen im Ultrathermostaten behandelt. An den Proben, die 0,1 M an Wolframat waren, zeigte sich auch nach einem Behandlungszeitraum von 9 Wochen keinerlei Veränderung. Selbst Spuren eines Niederschlages konnten nicht festgestellt werden. Bei den Versuchen, die 0,01 M an Wolframat waren, hatte sich bereits nach einer Reaktionsdauer von 5 Tagen deutlich ein weißer bis blaßgelber Niederschlag gebildet. Unter dem Mikroskop waren deutlich kleinere rein weiße kristalline Partikel neben zitronengelben bis schwach grüngelben größeren plättchenförmigen Kristallen zu unterscheiden. Eine mechanische oder chemische Trennung der verschiedenen Spezien war nicht möglich. Aus Debye - Scherrer - Aufnahmen war zu ersehen, daß die Reaktion in der Hauptsache

zur Bildung von $WO_3 \cdot H_2O$ - Kristallen geführt hatte, daneben waren noch Spuren von $WO_3 \cdot 2\,H_2O$ feststellbar.

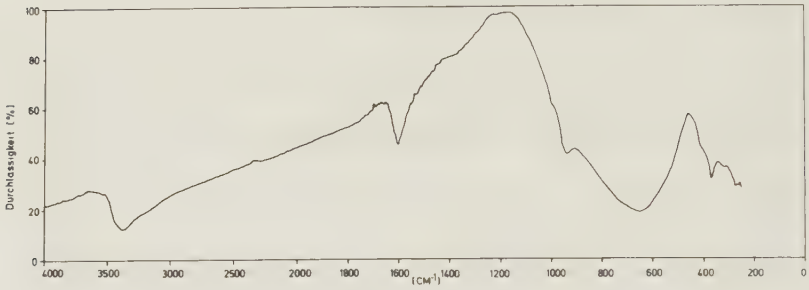


Abb. 15 IR - Spektrum von $WO_3 \cdot H_2O$ - Kristallen

In Abb. 15 ist das IR - Spektrum von kristallinem $WO_3 \cdot H_2O$ dargestellt. Es wurde mit KBr als Einbettungsmittel aufgenommen. Die beobachteten Bandenlagen sind in gutem Einklang mit dem nach Freedman dargestellten $WO_3 \cdot H_2O$ (s. Abb. 13).

Nachdem Buchholz [97] die Darstellung von $WO_3 \cdot 2\,H_2O$ - Kristallen bei 20 °C aus schwach salzsauren Lösungen (0,01 N) gelang, geben die Ergebnisse unserer Versuche einen deutlichen Hinweis darauf, daß es ebenfalls möglich ist, das Monohydrat, $WO_3 \cdot H_2O$, in Form von Kristallen darzustellen.

6. Zum System Gold - Sauerstoff/ - Halogen

6.1. Literaturübersicht

Das Element Gold wird in der älteren Literatur als ein gelbrotes, weiches Metall beschrieben, das als typischer Vertreter der Edelmetalle weder von Luft noch von Säuren angegriffen wird.

Gold bildet in allen bisher bekannten Oxidationsstufen überwiegend komplexe Verbindungen. Über binäre oder ternäre Verbindungen des Goldes ist bisher recht wenig bekannt, zum Teil sind diese auch derart instabil, daß genauere Untersuchungen bisher nicht durchgeführt werden konnten.

Wohl am besten untersucht sind die binären Goldhalogenide, die mit Ausnahme von Au(I)-fluorid alle bekannt sind, sowie eine Reihe gemischter Halogenide [107]. Die Kristallstrukturen der binären Halogenide, mit Ausnahme der, der Bromide sind eingehend untersucht [108-112].

In der älteren Literatur [113] werden Goldoxide in Form dünner Oxidfilme bei der anodischen Oxidation an Goldelektroden beschrieben, es liegen allerdings keine näheren Angaben vor.

Aus neueren Veröffentlichungen geht hervor, daß beim Er-

hitzen von Gold im Sauerstoffstrom bei höheren Temperaturen Peroxide an der Oberfläche gebildet werden, jedoch ist über ihre Eigenschaften wenig bekannt. Die Existenz von Goldoxiden wird angezweifelt [114].

Ferner existieren in der Literatur [113] zahlreiche Hinweise auf das Vorliegen amorpher Verbindungen des Goldes, die aus wäßriger Lösung gewonnen werden können und die als $Au(OH)_3$, $AuO(OH)$, Au_2O_3, AuO und Au_2O formuliert werden. Sie sind jedoch nicht alle eindeutig charakterisiert worden und zum Teil sogar recht zweifelhaft.

Muller, Newnham und Roy [115] beschreiben zwei offensichtlich polykristalline Goldoxidphasen, die beim Erhitzen von amorphem, wasserhaltigem Goldoxid unter sehr hohem Sauerstoffdruck gebildet werden. Die mit AuO_x bezeichnete Phase entsteht bei Temperaturen unterhalb 200 °C und Drucken zwischen 250 und 3000 bar, die von den Autoren mit AuO_y bezeichnete Phase bildet sich bevorzugt bei Temperaturen von etwa 200 °C und Sauerstoffdrucken zwischen etwa 2000 und 3000 bar. Beide Phasen wurden durch Röntgenpulverdaten charakterisiert, für AuO_x ergab sich eine kubisch primitive Einheitszelle mit a_o = 4,804 Å, diese Phase zeigt eine starke Ähnlichkeit mit $Na_xAu_2O_3$ (mit x = 0,5) mit a_o = 4,832 Å. Die Aufnahmen der Phase AuO_y konnten von den Autoren bisher nicht indiziert werden. Diese Phase ist jedoch nach Mohn [116] identisch mit dem von unserer Arbeitsgruppe erstmals synthetisierten kris-

tallinen Gold(III)-oxid.

Durch Neutralisation von wäßrigen Lösungen von Gold(III)-verbindungen erhält man ein braunes, röntgenamorphes Pulver der Zusammensetzung $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ mit x = 2,0 - 2,4 [117,118]. Beim Erhitzen wird in zwei Stufen Wasser und Sauerstoff abgegeben [119,120]. Nach längerer hydrothermaler Behandlung entsteht aus diesem Produkt wasserfreies, polykristallines, formelreines Gold(III)-oxid [120,121]. Jedoch erlaubt auch diese Methode bisher nicht die Züchtung von größeren Kristallen. Dieses Oxid ist thermisch ziemlich stabil und gibt erst oberhalb 296 °C in einer Stufe Sauerstoff in einer endothermen Reaktion ab und geht dabei in elementares Gold über [121].

Bei Versuchen zur Darstellung von Au_2O_3 - Einkristallen mit Hilfe starker Oxidationsmittel erhielt Schulze [119] durch hydrothermale Behandlung von amorphem $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ mit 70 %-iger $HClO_4$ bei Temperaturen von 165 bis 150 °C nach ein bis zwei Wochen eine braunviolette, polykristalline Substanz der Zusammensetzung AuOCl. Gold liegt in dieser Verbindung dreiwertig vor in Analogie zum Wismut im BiOCl. Ähnliche Verbindungen des Goldes sind bisher nur in der älteren Literatur bei Schottländer [122] beschrieben und zwar in Form von $AuOHSO_4$ und 5 $AuONO_3 \cdot H_2O$, ihre Existenz konnte aber bis heute nicht eindeutig bestetigt werden.

Die Züchtung von Au_2O_3 - Einkristallen gelang erstmals Mohn [116] unter folgenden Bedingungen: 200 mg amorphes $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$, 5 g $KClO_4$ und 3 ml 2 N $HClO_4$ wurden im Quarzrohr 9 Tage lang im Temperaturgradienten von 270 - 255 - 230 °C behandelt. Nach Versuchsende befand sich im unteren Teil der Ampulle elementares Gold neben polykristallinem Au_2O_3. Im oberen Drittel der Ampulle waren an der Wand kleine Au_2O_3 - Kristalle mit einer maximalen Größe von 0,05 x 0,05 x 0,1 mm aufgewachsen. Weißenberg- und Präzessions-Aufnahmen ergaben eine orthorhombische Symmetrie. Die Auslöschungsbedingungen führten zu der Raumgruppe Fdd2. Die Bestimmung der Gitterkonstanten mit Hilfe von Präzessions- und Guinier-Aufnahmen ergab folgende Werte:

$$a_o = 12{,}84\ \text{Å}, \quad b_o = 10{,}53\ \text{Å}, \quad c_o = 3{,}83\ \text{Å}$$
$$\text{und } V = 519{,}0\ \text{Å}^3.$$

In dieser Arbeit sollte nun versucht werden, die von Gramann [118], Schulze [119] und Mohn [116] beschriebenen Verbindungen im Falle des Au_2O_3 in Form noch größerer Kristalle und im Falle des AuOCl erstmals in Form von Kristallen zu synthetisieren. Wünschenswert war außerdem eine Steigerung der Ausbeute an kristallinem Material, um dieses einer erneuten pyknometrischen Dichtebestimmung zugänglich zu machen.

6.2. Darstellung der Ausgangssubstanzen und ihre Charakterisierung

6.2.1. Amorphes Goldaquoxid

Ausgangsmaterial für die durchgeführten Versuche war in erster Linie amorphes, wasserhaltiges Goldoxid. Dabei wurden verschiedene Darstellungswege eingeschlagen. Zum einen wurde käufliche $HAuCl_4 \cdot 4\ H_2O$, MG: 411,85, Goldgehalt: 48 % (Art. 1582 LAB, Merck AG), zum anderen aus Goldrückständen gewonnene, selbst hergestellte Tetrachlorogold(III)-säure zur Darstellung des amorphen Goldaquoxids verwendet.

6.2.1.1. Aufarbeitung der Goldrückstände

Die Au(III) enthaltenden Lösungen wurden mit Hilfe eines Rotationsverdampfers im schwachen Wasserstrahlvakuum weitestgehend eingeengt. Anschließend wurde zwei- bis dreimal mit konz. HCl aufgenommen und wieder wie beschrieben eingeengt. Die konzentrierte Lösung, die nun Gold als $AuCl_4^-$ enthält, wurde durch Filtration durch eine G 4 - Glasfritte weitgehend von festen Rückständen (in unserem Fall überwiegend $KClO_4$) befreit. Die Lösung wurde in einem 2 l - Becherglas aufgefangen und anschließend soweit mit dest. Wasser verdünnt, bis sie etwa 1 N an HCl war. Danach wurde die orangefarbene Lösung erhitzt und portionsweise mit Oxalsäure bis zur Entfärbung versetzt. Nach

diesem Vorgang ist alles Au(III) zu elementarem Gold - Schwamm oder feinverteiltem Gold reduziert worden. Nun wurde die überstehende Lösung abdekantiert und das ausgefallene Gold mehrfach mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Gold mit heißer konz. H_2SO_4 digeriert und wiederum gewaschen. Danach wurde das gereinigte Gold mit Königswasser nochmals in $AuCl_4^-$ - Lösung überführt und der geschilderte Reduktions- und Reinigungsprozeß wiederholt. Das am Ende dieses Reinigungsprozesses anfallende Gold wurde nun in Königswasser gelöst, danach wurde die Lösung am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum drei- bis viermal mit konz. HCl abgeraucht, um das Nitrat vollständig zu vertreiben. Die Lösung wurde dann weitgehend konzentriert und in eine größere Kristallisierschale überführt. Anschließend wurde im Vakuumexsikkator über Kieselgel mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe die überschüssige HCl so weit wie möglich abgesaugt. Nach fünf bis sieben Tagen hatte sich trockene, HCl-freie Tetrachlorogold(III)-säure gebildet.

6.2.1.2. Fällung des amorphen Goldaquoxids

Durch Hydrolyse der Tetrachlorogold(III)-säure wurde nun das Ausgangsprodukt Goldaquoxid gewonnen. Dabei wurde die bei Brauer [117] angegebene Arbeitsvorschrift leicht abgewandelt, um nach Möglichkeit von vornherein eine eventuelle Absorption von CO_2 durch das ausfallende $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ zu verhindern. Bei der Fällung kamen zwei verschiedene

Varianten zur Anwendung.

Zum einen wurde eine Fällung mit Natriumcarbonat durchgeführt. Dabei wurde eine wäßrige Lösung von 5 bis 10 g $HAuCl_4 \cdot 4\ H_2O$ mit einem geringen Unterschuß an Na_2CO_3 (chem. rein, Riedel-de Haen AG) auf einen pH - Wert von etwa 6,0 bis 6,5 eingestellt. Anschließend wurde unter ständigem langsamen Rühren ca. 2 bis 4 Stunden lang auf etwa 70 bis 80 °C erhitzt, dabei bidete sich ein sehr fein verteilter tiefbrauner Niederschlag von $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$.

Zum anderen wurde diese Fällungsreaktion unter sonst gleichen Bedingungen mit K_2CO_3 (chem. rein, Merck AG) durchgeführt, hierbei mußte jedoch eine erheblich längere Reaktionsdauer von etwa 2 bis 3 Tagen in Kauf genommen werden.

Bei beiden Verfahren wurde dann wie folgt weiter vorgegangen, nachdem sich der braune Niederschlag gebildet hatte, wurde die Heizung und Magnetrührung zunächst unterbrochen. Nach dem Absetzen des Niederschlages wurde die überstehende Lösung abdekantiert, der Niederschlag zwei- bis dreimal mit dest. Wasser gewaschen und die Lösung erneut abdekantiert. Die Reaktionslösung und das Waschwasser werden zu den Goldrückständen gegeben. Der Niederschlag wurde anschließend mit sehr stark verdünnter Schwefelsäure bis eben zur sauren Reaktion (etwa pH 3 bis 4) versetzt und bei mäßiger Wärme (etwa 50 bis

60 °C) 15 bis 20 Minuten digeriert. Anschließend wurde entweder mit Hilfe einer Glasfritte (D 4) abgesaugt oder der Niederschlag abzentrifugiert, intensiv mit dest. Wasser gewaschen, bis die Chlorid- und Sulfat-Probe des Filtrats bzw. Zentrifugats negativ ausfiel. Danach wurde das Produkt im Exsikkator über Kieselgel ohne Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die nun braune bis schwarze Substanz in einer großen Achatreibschale fein verrieben.

6.2.1.3. Charakterisierung des amorphen Goldaquoxids

Amorphes Goldaquoxid wurde durch chemische Analyse, Flammenspektroskopie, Infrarotspektren und Röntgenpulveraufnahmen charakterisiert.

Hell- bis tiefdunkelbraun gefärbtes amorphes Goldaquoxid ist sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in konzentrierter HCl, beim Erwärmen auch in verdünnter HCl und mäßig löslich in anderen konzentrierten Säuren

Durch chemische Analysen wurden Gold, Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt. In Tab. 9 sind die Werte aus mehreren Analysen verschiedener Proben den von Schulze [119] gefundenen Werten gegenübergestellt, eine Wertung soll damit jedoch nicht vorgenommen werden.

Die Bestimmungen von Na und K wurden mit Hilfe eines Flammenphotometers der Firma Eppendorf durchgeführt.

Tab. 9 Analyse von amorphem $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$

Element	gefunden %	$Au_2O_3 \cdot H_2O$ ber.	Schulze [119] %	$Au_2O_3 \cdot 2\ H_2O$ ber.
Au	84,36	85,65	80,79	82,42
O	13,60	13,91	18,31	16,74
Cl	1,04	-	-	-
S	0,1	-	-	-
C	0,06	-	0,19	-
H	0,46	0,44	0,83	0,84
Na	0,03	-	-	-
K	0,41	-	-	-
$\sum$	100,06	100,00	100,12	100,00

Da Goldaquoxid wegen des wechselnden Wassergehalts keine definierte Zusammensetzung hat, ist ein Vergleich mit einer theoretischen Formel im Grunde genommen nicht zulässig. Jedoch zeigen die an unseren Proben durchgeführten Analysen eine gute Übereinstimmung mit der hypothetischen Formulierung "$Au_2O_3 \cdot H_2O$", während die von Schulze [119] gefundenen Werte besser mit der Formulierung "$Au_2O_3 \cdot 2\ H_2O$" in Einklang zu bringen sind. Diese anscheinende Diskrepanz ist offensichtlich auf unterschiedliche Trocknungsbedingungen zurückzuführen. Die Proben der Zusammensetzung "$Au_2O_3 \cdot H_2O$" wurden über Nacht bei Ringpumpenvakuum pulvertrocken gesaugt, während die Proben der Zusammensetzung "$Au_2O_3 \cdot 2\ H_2O$" nur weitgehend von der

Waschflüssigkeit befreit und anschließend über Kieselgel getrocknet wurde.

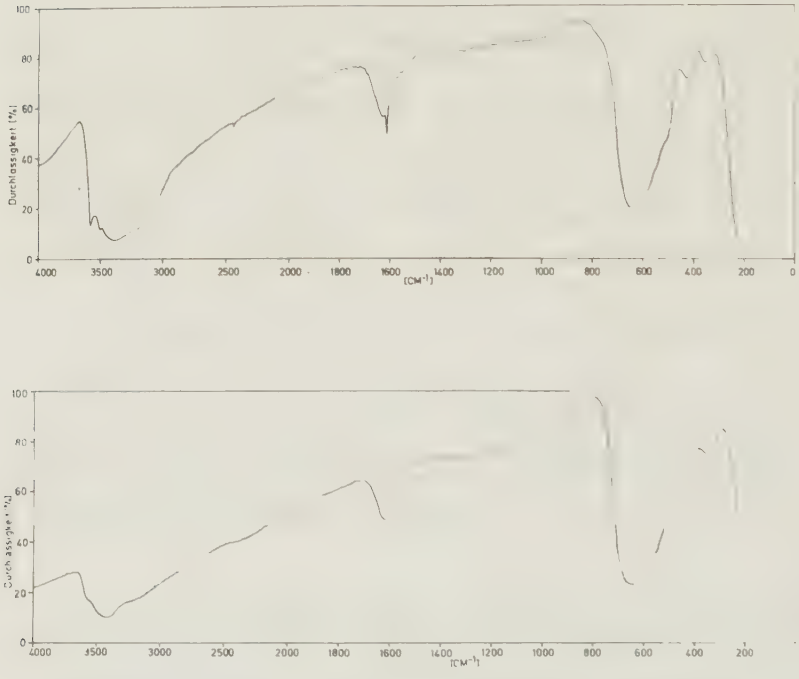


Abb. 16 IR - Spektrum von $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$

oben: mit OH^-- Anteilen ("$Au_2O_3 \cdot H_2O$)

unten: ohne OH^-- Anteile ("$Au_2O_3 \cdot 2\ H_2O$")

In Abb. 16 sind die verschiedenen IR - Spektren von amorphem Goldaquoxid dargestellt. Das unten dargestellte Spektrum entspricht den bisher in der Literatur [116,118,119] bekannten Spektren. Es treten darin Wasserbanden bei etwa

3400 und 1620 cm^{-1} und eine breite Bande mit einem Maximum bei etwa 640 cm^{-1} auf, die im Bereich der Au - O - Schwingungen liegt.
Im oben dargestellten Spektrum treten Banden auf bei 3585, 3515 und 3400, sowie bei 1625 und 1607 cm^{-1}, die im einem Bereich liegen, in dem normalerweise mit dem Auftreten von Wasserbanden zu rechnen ist. Die beobachteten Aufspaltungen im Bereich der Valenz- und Deformationsschwingungen lassen die Vermutung zu, daß neben H_2O auch hydroxidische Anteile vorliegen müssen. Bei 645 cm^{-1} tritt die bereits bekannte breite Bande der Au - O - Schwingung auf.

Im Debye - Scherrer - Diagramm von Goldaquoxid treten keine Beugungsreflexe auf, es ist demzufolge röntgenamorph.

6.2.2. Polykristallines AuOCl

6.2.2.1. Darstellung von polykristallinem AuOCl

Zur Darstellung von polykristallinem AuOCl werden 200 bis 1000 mg $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ mit 2 bis 5 ml 70 %-iger Perchlorsäure bei Temperaturen von 165 bis 150 °C in Pyrex-Glasampullen umgesetzt. Der Füllgrad lag bei den einzelnen Versuchen zwischen 20 und 45 %, die Reaktionsdauer betrug ein bis zwei Wochen. Nach Reaktionsende hatte die Lösung

eine zitronengelbe bis intensiv rotgelbe Färbung angenommen, was auf eine teilweise Löslichkeit des eingesetzten amorphen Goldoxids in Form von $AuCl_4^-$ hindeutet. In der Gasphase war stets eine schwach bis intensiv grüne Färbung durch elementares Chlor festzustellen. Alle Ampullen standen nach Versuchsende unter Druck. Nach dem Öffnen und Auftauen der Ampullen war stets ein intensiver, stechender Chlorgeruch zu bemerken. All diese Beobachtungen deuten auf einen zumindest teilweisen Zerfall der eingesetzten Perchlorsäure hin. Auf dem Ampullenboden hatte sich ein braunvioletter offensichtlich polykristalliner Festkörper abgesetzt. Größere Kristalle von AuOCl wurden bei dieser Darstellungsmethode nicht beobachtet.

6.2.2.2. Charakterisierung des polykristallinen AuOCl

Polykristallines AuOCl wurde durch chemische Analyse, Flammenspektroskopie, Infrarotspektren und Röntgenaufnahmen charakterisiert.

Polykristallines AuOCl hat eine braunviolette Farbe, die beim Mörsern in einen intensiv leuchtenden hellgelbbraunen Ockerton übergeht. Beim Betrachten unter dem Mikroskop bei 200-facher Vergrößerung erkennt man kleine hellrot, durchsichtige sechseckige Kriställchen. Goldoxidchlorid ist leicht löslich in konz. HCl, sowie in verd. HCl beim Erwärmen, in Wasser wie auch in anderen konzentrierten Säuren ist es sehr schwer löslich. Die pyk-

nometrisch bestimmte Dichte [119] von polykristallinem AuOCl beträgt $d_{pykn.} = 7,45\ g \cdot cm^{-3}$.

Durch chemische Analysen wurden Gold, Sauerstoff, Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt. Die Na- und K- Bestimmungen wurden flammenspektroskopisch mit Hilfe eines Eppendorf Flammenphotometers durchgeführt. In Tab. 10 sind die Werte mehrerer Analysen verschiedener Proben aufgeführt.

Tab. 10 Analyse von polykristallinem AuOCl

Element	Anzahl der Bestimmungen	gefunden %	theoretisch %
Au	5	79,06	79,29
O	5	6,36	6,44
Cl	5	14,36	14,27
C	5	0,07	-
H	5	0,05	-
Na	2	0,07	-
K	2	0,02	-
$\sum$		99,99	100,00

Im IR - Spektrum (KBr - Preßling) des im Vakuum über Kieselgel getrockneten polykristallinen AuOCl treten keine Wasserbanden auf. Im Bereich der Au - O - Schwingungen treten scharfe Banden auf bei 650, 630 und 570 cm^{-1}, zusätzlich scheint bei 540 cm^{-1} eine Schulter schwach angedeutet zu sein. Außerdem erscheinen bei 385 und 370 cm^{-1}

zwei schwächere aber ebenfalls scharfe Banden, die Au - Cl - Schwingungen zugeordnet werden können [116,119]. Abb. 17 zeigt das IR - Spektrum des polykristallinen AuOCl.

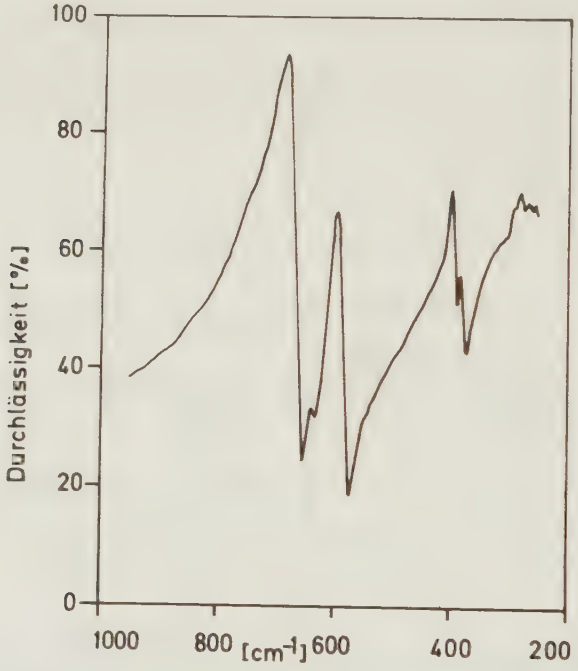


Abb. 17 IR - Spektrum von polykristallinem AuOCl

An der Tatsache, daß im Spektrum keine O - Cl - Schwingungen beobachtet wurden, ist ersichtlich, daß AuOCl kein Hypochlorit darstellt, sondern tatsächlich Gold in der

dreiwertigen Stufe enthält. Einen Hinweis darauf gibt auch das Löslichkeitsverhalten von AuOCl in HCl, denn beim Vorliegen von Gold(I) würde in wäßriger Lösung eine Disproportionierung in Gold(O) und Gold(III) stattfinden, die jedoch in keinem Fall beobachtet werden konnte.

Die Röntgenpulverdaten stimmen mit den bisher angegebenen Werten [116,119] gut überein, sie werden an späterer Stelle dieser Arbeit angegeben.

6.2.3. Kristallines Au(I)-jodid

6.2.3.1. Darstellung von AuJ

Die Synthese von kristallinem AuJ gelingt bei folgenden Darstellungsbedingungen: 300 mg $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ werden mit 2 bis 3 ml 70 %-iger Perchlorsäure und 2 ml 57 %-iger Jodwasserstoffsäure in Pyrex-Glasampullen bei Füllgraden zwischen 25 und 45 % und Temperaturen von 150 bis 165 °C umgesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 14 bis 34 Tagen hatte sich eine dunkelbraune bis schwarze kompakte Masse gebildet, die Lösung hatte eine gelbbraune bis tiefbraune Färbung angenommen. Der Festkörper wurde mittels einer D 4 - Glasfritte von der Lösung getrennt und anschließend mit abs. Äthanol und wasserfreiem Diäthyläther gewaschen. Das überschüssige Jod wurde entweder durch Waschen mit Aceton, dabei besteht allerdings die Gefahr der teilweisen Reduktion von Au(I) zu Au(O), oder

durch Absublimieren bei gelinder Temperatur (etwa 30 °C) entfernt. Nach dieser Behandlung bleibt zitronengelbes, plättchenförmiges, kristallines AuJ zurück. Bei einem Teil der Versuche hatte sich nach Reaktionsende eine schleimige, schmutziggraue Substanz gebildet, die beim Behandeln mit Aceton eine milchig weiße Trübung ergab. Nach Lagerung über Nacht im Vakuumexsikkator über Kieselgel hatte sich eine weiße schaumige Masse, sowie einige graue kugelartige Partikel gebildet. Beide sind sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser.

Eine Änderung des Mischungsverhältnisses von $HClO_4$ zu HJ ergab kein reines, jodfreies AuJ. Versuche mit 4 ml 70 %-iger $HClO_4$ und 0,8 bis 1,2 ml 57 %-iger HJ unter sonst gleichen Bedingungen wie oben beschrieben führten zur Bildung zunächst unbekannter, nadelförmiger schwach zitronengelber Kristalle von einigen Millimetern Länge. Daneben kam es zum Teil zur Bildung von sehr großen, farblosen bis schwachgelblichen Kristallen. Bei einigen Versuchen wurden milchig weißgelbliche bis gelbrote sehr schlecht kristalline Produkte von zum Teil kugelförmiger Gestalt gebildet, die Farbe der Lösungen war stets Orange. Die nadelförmigen Kristalle, sowie auch die großen farblosen Kristalle waren äußerst empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, bei Aufbewahrung im Vakuumexsikkator begann die Zersetzung jedoch erst nach etwa einer Woche. D. Kristalle nahmen danach eine gelbgraue, schmutzige Farbe an und wurden undurchsichtig, die äußere Kristall-

form blieb jedoch erhalten. Die Vermutung, daß es sich hierbei um die Bildung einer neuen Au - J - oder Au - O - J - Verbindung handelte, konnte leider nicht bestätigt werden. Durch chemische Analyse und Röntgenpulveraufnahmen ergab sich für die nadelförmigen Kristalle die Zusammensetzung J_2O_5 und für die großen farblosen Kristalle HJ_3O_8.

6.2.3.2. Charakterisierung von AuJ

Kristallines AuJ wurde durch Ramanspektroskopie und Röntgenpulveraufnahmen charakterisiert.

In Abb. 18 ist das Ramanspektrum von AuJ dargestellt. Es treten darin Ramanbanden auf bei 158, 108, 30, 20 und 14 cm^{-1}, sie stehen in ziemlich guten Einklang mit den von Breitinger [123,124] gefundenen Werten. Gold(I)-jodid ist aus planaren zickzackförmigen isolierten Ketten $^1_\infty\left[AuJ\right]$ aufgebaut. Die sehr starke Ramanbande bei 158 cm^{-1} kann einer symmetrischen Valenzschwingung zugeordnet werden, die schwache Bande bei 108 cm^{-1} entspricht der asymmetrischen Valenzschwingung. Die starke Ramanbande bei 30 cm^{-1} kann wahrscheinlich als Librationsschwingung um die Kettenachse gedeutet werden.

In Tab. 11 sind die Röntgenpulverdaten von AuJ zusammengestellt, sie sind in guter Übereinstimmung mit den bekannten Literaturwerten [126].

Abb. 18 Raman - Spektrum von Au(I)-J [125]

Tab. 11 Pulverdaten von Au(I)-J Vergleich mit [126]

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$d_{gem.}$ (Å)	hkl	$d_{Lit.}$ (Å)	I/I_o	$2\vartheta_{Lit.}$
1	12,90	vst	6,86	002	6,86	60	12,89
2	24,30	st	3,66	102	3,67	65	24,23
3	26,00	w	3,43	004	3,43	10	25,95
4	29,00	w	3,08	110	3,08	25	28,96
5	29,80	vst	2,998	111	3,003	100	29,72
6	31,90	vw	2,805	112	2,813	6	31,78
7	33,30	vw	2,691	104	2,697	16	33,19

Tab. 11 (Fortsetzung)

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$d_{gem.}$ (Å)	hkl	$d_{Lit.}$ (Å)	I/I_o	$2\vartheta_{Lit.}$
8	35,20	st	2,550	113	2,554	55	35,11
9	39,45	vst	2,284	006 114	2,289	25	39,33
10	-	-	-	200	2,180	4	41,38
11	43,60	m	2,076	202	2,076	35	43,56
12	44,25	m	2,047	115	2,050	25	44,14
13	-	-	-	106	2,027	6	44,67
14	48,70	m-w	1,870	212	1,873	16	48,56
15	49,70	st	1,834	204 116	1,839	35	49,52
16	53,40	w	1,716	008	1,716	6	53,34
17	54,10	vw	1,695	214	1,695	6	54,06
18	55,60	w	1,653	117	1,654	10	55,51
19	57,80	w	1,595	108	1,597	6	57,67
20	58,40	vw	1,580	206	1,577	2	58,47
21	60,05	w	1,541	220	1,540	8	60,02
22	61,70	vw	1,503	222 118	1,503	4	61,66
23	62,70	vw	1,482	216	1,483	2	62,58
24	65,70	vw	1,421	302	1,421	2	65,64
25	66,60	vw	1,404	224	1,405	2	66,49
26	-	-	-	310	1,387	2	67,47
27	68,40	w	1,372	311 00.10	1,371	6	68,36
28	68,70	w	1,366	119	1,367	4	68,59
29	69,70	w	1,349	208 312	1,348	4	69,70
30	71,50	w	1,319	313	1,319	6	71,46

Das hydrothermal dargestellte Au(I)-J diente bei einer Reihe von Versuchen zur Darstellung von AuOCl als Ausgangssubstanz.

6.2.4. Eingesetzte Oxidationsmittel

Als Oxidationsmittel kamen zur Anwendung: $NaClO_4$ wasserfrei, rein (Riedel-de Haen AG), $NaClO_4 \cdot H_2O$ und $KClO_4$ beide p.a. (Merck AG), sowie bei einem Teil der Versuche selbst hergestelltes $KClO_4$.

Die Darstellung von $KClO_4$ erfolgte durch eine Neutralisationsreaktion aus wäßriger, stark konzentrierter KOH und halbkonzentrierter $HClO_4$. Das erhaltene Produkt wurde mit Eiswasser ausgewaschen und einmal aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Röntgenpulverdaten stimmten mit den bekannten Werten gut überein.

6.3. Darstellung und Charakterisierung von AuOCl - Einkristallen

Zur Darstellung von AuOCl - Einkristallen wurden Versuche mit verschiedenen Oxidationsmitteln durchgeführt: Perchlorsäure, wasserfreies $NaClO_4$ und $NaClO_4 \cdot H_2O$. Als Ausgangssubstanz kamen amorphes $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$, polykristallines AuOCl und kristallines Au(I)-J zum Einsatz.

6.3.1. Darstellung von AuOCl - Kristallen

Die Versuche mit Perchlorsäure (70 %-ig) sind ausführlich bereits in Kap. 6.2.2. abgehandelt. Sie führen lediglich zur Bildung von polykristallinem AuOCl. Unter den dort

beschriebenen Bedingungen konnte in keinem Fall die Bildung von größeren AuOCl - Kristallen beobachtet werden.

Versuche mit Au(I)-J als Ausgangsmaterial führten ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg. Dabei wurden folgende Versuchsbedingungen eingehalten: 100 bis 250 mg kristallines AuJ (dargestellt nach 6.2.3.) wurden mit 3 bis 5 ml 70 %-iger Perchlorsäure bei Temperaturen zwischen 150 bis 165 °C umgesetzt. Die Reaktion wurde in Pyrex-Glasampullen durchgeführt, der Füllgrad variierte dabei zwischen 20 und 40 %. Die Reaktionsdauer betrug zwischen 3 Tagen und 4 Monaten. Bei einem Großteil der Versuche konnte nach Reaktionsende kein Festkörper mehr festgestellt werden. Die Lösung hatte eine tief orangegelbe Farbe angenommen, die Gasphase war deutlich grün gefärbt. Die Ampullen standen alle nach Versuchsablauf unter Druck, nach dem Öffnen war ein stechender Geruch nach Chlor wahrnehmbar, welches durch teilweise Zersetzung der eingesetzten Perchlorsäure entstanden war. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit dem chemischen Verhalten von AuJ nach Gmelin [113]. Dort heißt es: AuJ reagiert mit gasförmigem Cl_2 oder Br_2 unter augenblicklicher Zersetzung, dabei kommt es in Gegenwart von etwas H_2O zur Bildung gelblicher bzw. orangegelber Lösungen, die wahrscheinlich auf $AuCl_4^-$ bzw. $AuBr_4^-$ zurückgeführt werden können.

Gegen kalte $HClO_4$ ist AuJ offensichtlich ziemlich resis-

tent, die Zersetzung läuft wahrscheinlich parallel mit dem Zerfall von $HClO_4$ beim Erwärmen und der dabei gebildeten Menge an freiem Cl_2 bzw. Cl^-.

Ein Versuch mit 100 mg AuJ und 3,5 ml 70 %-iger $HClO_4$ führte bei einer Reaktionsdauer von 34 Tagen bei 150 °C zur Bildung dreier verschiedener Festkörper. Der Füllgrad dieses Versuches betrug 28 %. Im Reaktionsprodukt waren sehr große helle gelblich durchscheinende Kristalle von tetragonaler Symmetrie erkennbar. Sie zeigten eine extrem leichte Spaltbarkeit parallel der kleinen Flächendiagonalen. Daneben waren intensiv orangefarbene nadelförmige Kristalle gebildet worden. Außerdem waren dunkelbraune Bröckchen von teerartigem Aussehen entstanden, die sich bei Berührungen als äußerst spröde erwiesen und sehr leicht zerfielen.

Die Auswertung der Röntgenpulverdiagramme der drei beschriebenen Substanzen ergab in der Hauptsache die Linien von AuOCl. Daneben traten noch vereinzelte Au-Linien auf, einige Reflexe lassen sich auch dem Ausgangsmaterial AuJ zuordnen. Diese Beobachtungen sind um so verwunderlicher als die beschriebenen Substanzen weder in der Farbe noch von der äußeren Form her eine Ähnlichkeit mit AuOCl - Kristallen aufwiesen.

In weniger stark saurem Medium wurden Versuche mit $NaClO_4 \cdot H_2O$ und wasserfreiem $NaClO_4$ durchgeführt. Bei

diesen Versuchen diente Perchlorsäure verschiedener Normalität (0,5 bis 1,9 N) als Lösungsmittel. Die eingewogene Salzmenge wurde so gewählt, daß bezogen auf die eingesetzte Säuremenge mindestens eine ClO_4^- - Konzentration von 12 Mol·l^{-1} erreicht wurde, bei einigen Versuchen lag sie auch erheblich darüber. Damit war bei den Versuchen eine Mindest - ClO_4^- - Konzentration gegeben, die auch in käuflicher 70 %-iger Perchlorsäure vorhanden ist. Das sehr gut wasserlösliche $NaClO_4 \cdot H_2O$ zeigte schon in der Kälte nahezu vollständige Löslichkeit, während die Löslichkeit von wasserfreiem $NaClO_4$ stärker temperaturabhängig ist.

Bei den Versuchen mit $NaClO_4 \cdot H_2O$ wurden zwischen 7,0 und 12,5 g des Oxidationsmittels mit 3 bis 5 ml 0,5 bis 1,9 N Perchlorsäure und 200 bis 500 mg $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ umgesetzt. Die Versuche wurden ausschließlich in der Kristallzüchtungsanlage durchgeführt. Der Füllgrad betrug bei diesen Versuchen zwischen 25 und knapp 60 %. Bei den Versuchen dieser Reihe wurde im Temperaturgradienten gearbeitet. Die untere Temperatur lag dabei zwischen 258 und 288 °C, die obere zwischen 218 und 241 °C. Der CO_2-Druck im Autoklavenraum betrug zwischen 250 und 575 bar. Die Versuchszeiten lagen zwischen 9 und 34 Tagen. Bei fast allen Versuchen kam es zur Bildung von polykristallinem Au_2O_3 im unteren Ampullendrittel. Bei einem Teil der Versuche wurde die vollständige Auflösung des Ausgangsmaterials $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ beobachtet. Bei zwei Versuchen dieser Reihe fand eine teilweise Reduktion des eingesetzten

dreiwertigen Goldes statt. Mit 1,0 bis 1,9 N Perchlorsäure kam es bei einem Großteil der Versuche zur Bildung von Au_2O_3 - Kristallen. Sie wurden jedoch überwiegend in Form von Verwachsungen beobachtet, einzelne Kristalle waren relativ selten zu erkennen.
Bei Säurestärken zwischen 1,74 und 1,9 N wurde die Bildung von AuOCl - Einkristallen beobachtet. Das beste Ergebnis dieser Reihe lieferte ein Versuch mit 4 ml 1,9 N $HClO_4$, 9,2 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ und 300 mg $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$. Der Füllgrad betrug 38 %, die Reaktionsdauer 34 Tage. Der Versuch wurde im Temperaturgradienten von 269 - 269 - 240 °C durchgeführt. Nach Versuchsende wurden im oberen Drittel an der Ampullenoberseite Ablagerungen von hellroten und tiefrubinroten Kristallen beobachtet. Die rubinroten Kristalle, die bis zu 0,1 mm groß waren, wurden mit Hilfe von Röntgenaufnahmen als Au_2O_3 - Kristalle identifiziert. Die leuchtend hellroten Kristalle mit den maximalen Abmessungen von 0,2 x 0,2 x 0,4 mm wurden durch Röntgenaufnahmen als AuOCl - Kristalle identifiziert. Damit war es zum ersten Mal gelungen, AuOCl in Form größerer Einkristalle darzustellen.

Bei der Versuchsreihe mit wasserfreiem $NaClO_4$ kamen zwischen 6,0 und 11,0 g des Oxidationsmittels mit 3 bis 5 ml 1,6 bis 1,9 N Perchlorsäure und 200 bis 1500 mg $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ zum Einsatz. Bei einigen Versuchen dienten 370 bis 380 mg polykristallines AuOCl (dargestellt nach Kap. 6.2.2.) als Ausgangsmaterial. Diese Versuchsreihe

wurde ebenfalls ausschließlich in der Kristallzüchtungsanlage in Quarzampullen durchgeführt. Dabei wurde mit Füllgraden zwischen 25 und knapp 50 % gearbeitet. Die eingestellten Temperaturgradienten entsprachen denen der vorgenannten Versuchsserie. Im Autoklavenraum wurde ein CO_2 - Außendruck zwischen 250 und 540 bar aufrechterhalten, um ein Zerplatzen der Ampullen während des Versuchsablaufs zu verhindern. Die Versuchsdauer dieser Reihe betrug 10 bis 34 Tage. Bei Säurestärken zwischen 1,6 und 1,74 N Perchlorsäure führten die Versuche mit $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ stets zur Auflösung des eingesetzten Ausgangsmaterials. In allen Fällen hatte die Gasphase nach Versuchsende eine kräftige grünliche Färbung angenommen. Die Ampullen standen zum Teil unter erheblichem Druck und mußten mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Nach dem Öffnen entwickelte sich ein starker, stechender Geruch nach Cl_2. Versuche, polykristallines AuOCl umzukristallisieren, führten ebenfalls zur vollständigen Auflösung der Ausgangssubstanz. Eine plausibele Erklärung für den Verlauf dieser Reaktion könnte in der Tatsache begründet liegen, daß die in Form des polykristallinen AuOCl vorgegebene Cl^- - Konzentration, zusammen mit der aus dem Zerfall von Perchlorat bzw. Perchlorsäure her stammenden Cl^- - Konzentration, groß genug war, um alles Au^{3+} in den sehr stabilen $AuCl_4^-$ - Komplex zu überführen.

Mit 1,83 bis 1,9 N Perchlorsäure führte die Reaktion stets zur Bildung von AuOCl - Kristallen, daneben wurde

im unteren Drittel der Ampullen größtenteils noch polykristallines Au_2O_3 und in einem Fall auch elementares Gold gebildet. Die größten und auch besten Kristalle ergaben zwei Versuche mit jeweils 8,1 g $NaClO_4$, 1,5 g $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ und 4 ml 1,83 N $HClO_4$. Der Füllgrad betrug bei beiden Versuchen etwas über 30 %. Es waren folgende Temperaturgradienten eingestellt: 288 - 266 - 241 °C und 258 - 241 - 224 °C. Die Reaktionsdauer betrug jeweils 29 Tage. Die Synthese ergab Kristalle mit zum Teil sehr gut ausgebildeten Flächen und Kanten. Der größte Kristall konnte innerhalb einer Verwachsung ausgemacht werden, er hatte folgende Abmessungen: 0,7 x 0,7 x 2,25 - 2,5 mm, eine genaue Ermittlung der Länge des Kristalls war nicht möglich. Daneben waren aber mehrere gut gewachsene Einkristalle gebildet worden, die bis zu 0,7 x 0,7 x 1,4 mm groß waren. Damit ist es gelungen, AuOCl - Einkristalle darzustellen, mit äußeren Abmessungen, die bis vor kurzem noch als nahezu unerreichbar galten.

Beim Abfüllen der Ampullen wurde bei den Versuchen mit wasserfreiem $NaClO_4$ stets eine deutliche Grünfärbung der Reaktionslösung beobachtet, der zu Beginn der Arbeit jedoch keine größere Bedeutung zugemessen wurde. Diese geschilderte Grünfärbung wurde jedoch nur beim Lösen von $NaClO_4$ in den verwendeten verdünnten Perchlorsäurelösungen beobachtet, bei Löseversuchen in dest. H_2O trat dieses Phänomen nicht auf. Auch bei Löseversuchen von wasserhaltigem Perchlorat, $NaClO_4 \cdot H_2O$, oder auch von $KClO_4$

konnte in keinem Fall eine solche Grünfärbung beobachtet werden. Die Tatsache, daß die Reaktionen mit $NaClO_4$ und $NaClO_4 \cdot H_2O$ zu verschiedenen kristallinen Produkten führten, regte uns an, diesem Problem noch einmal etwas näher auf den Grund zu gehen. Löseversuche mit sehr hohen Konzentrationen an wasserfreiem $NaClO_4$ in verdünnten perchlorsäurehaltigen Lösungen zeigten, daß $NaClO_4$ schon unter diesen relativ milden Bedingungen bei Raumtemperatur teilweise zerfällt und dabei Cl_2 neben O_2 abspaltet. Es bleibt zu klären, ob die gemachten Beobachtungen tatsächlich auf ein unterschiedliches chemisches Verhalten der beiden Salze in perchlorsäurehaltigen Lösungen, was allerdings wenig wahrscheinlich sein dürfte, oder aber auf höhere Konzentrationen bzw. andersartige Verunreinigungen zurückzuführen sind. Auf Grund der gemachten Beobachtungen und der erhaltenen Reaktionsergebnisse liegt die Vermutung nahe, daß für die Synthese von AuOCl ein gewisser Cl_2 - und/oder O_2 - Partialdruck erforderlich ist. Versuche zur Klärung dieses Problems sind bereits angelaufen und werden im Moment weiterverfolgt, eine abschließende Deutung muß daher bis zum erfolgreichen Abschluß dieser Versuche zurückgestellt werden.

6.3.2. Charakterisierung der AuOCl - Kristalle

Die Kristalle von AuOCl wurden durch chemische Analyse, Flammenspektroskopie, Infrarotspektren, Röntgenpulver- und Einkristallaufnahmen charakterisiert.

AuOCl - Kristalle haben je nach Kristallstärke eine leuchtend hellrote bis tiefrote Färbung, die Kristalle zeigen gut ausgebildete Flächen und Kanten. Beim Mörsern der Kristalle tritt der bereits vom polykristallinen AuOCl her bekannte leuchtende hellgelbbraune Ockerton auf. AuOCl - Kristalle lösen sich leicht in konz. HCl, sowie in verd. HCl beim Erwärmen, in Wasser und auch in anderen konzentrierten Säuren sind sie sehr schwer löslich. Eine erneute Dichtebestimmung an kristallinem Material konnte wegen zu geringer Ausbeute bisher nicht durchgeführt werden.

Tab. 12 Analyse der AuOCl - Kristalle

Element	Anzahl der Bestimmungen	gefunden %	theoretisch %
Au	4	79,20	79,29
O	4	6,43	6,44
Cl	4	14,17	14,27
C	4	0,03	-
H	4	0,02	-
Na	2	0,07	-
K	2	0,02	-
$\sum$		99,94	100,00

Durch chemische Analysen wurden Gold, Sauerstoff, Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt. Die Bestimmung von Na und K erfolgte mit Hilfe eines Flammenphotometers. Die gefundenen Durchschnittswerte mehrerer Analysen verschiedener Proben sind in Tab. 12 zusammengestellt.

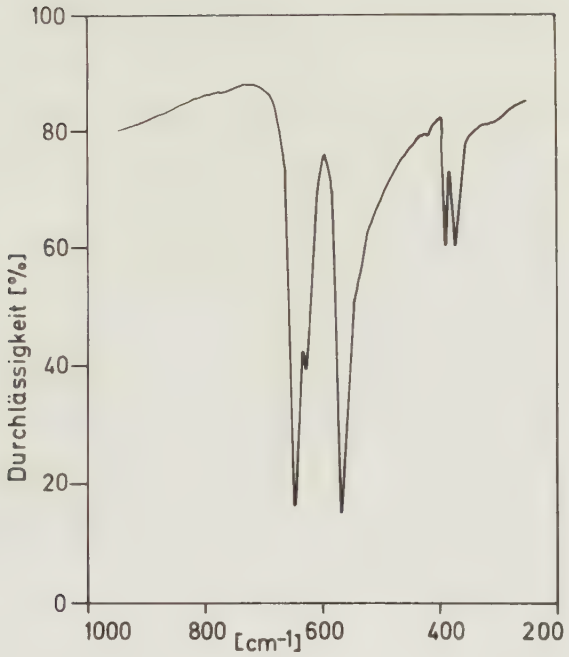


Abb. 19 IR - Spektrum von AuOCl - Kristallen

Vor der IR - spektroskopischen Untersuchung wurden die Proben sorgfältig im Vakuum über Kieselgel getrocknet. Im IR - Spektrum von AuOCl - Kristallen treten keine Wasserbanden auf. Die Bandenlagen stimmen im wesentlichen mit denen des polykristallinen AuOCl überein, jedoch nehmen die Banden wesentlich an Schärfe zu. Im IR - Spektrum von AuOCl - Kristallen (Einbettungsmittel CsJ) treten sehr scharfe, starke Banden auf bei 650,

630 und 570 cm^{-1}, die im Bereich von Au - O - Schwingungen liegen. Die im Spektrum von polykristallinem AuOCl beobachtete angedeutete schwache Schulter bei 540 cm^{-1} [116] wurde hier nicht beobachtet. Im Bereich der Au - Cl - Schwingungen treten zwei schwächere, aber ebenfalls sehr scharfe Banden bei 390 und 375 cm^{-1} auf, zusätzlich ist bei 425 cm^{-1} eine sehr schwache Bande angedeutet. Im Bereich der O - Cl - Schwingungen um 700 cm^{-1} treten keinerlei Banden auf. Daraus kann geschlossen werden, daß es sich beim AuOCl nicht um ein Hypochlorit handeln kann, sondern daß das Gold in dieser Verbindung tatsächlich in der dreiwertigen Stufe vorliegen muß. Diese Annahme wird auch durch das bereits geschilderte chemische Verhalten von AuOCl in wäßriger Lösung bestätigt.

Aus Debye - Scherrer - und Guinier - Aufnahmen (Kameradurchmesser jeweils 114,6 mm) wurden die Röntgenpulverdaten ermittelt, sie sind in sehr guter Übereinstimmung mit den bisher bekannten Werten [116, 119, 127].
Das indizierte Pulverdiagramm von AuOCl ist in Tab. 13 angegeben.

Tab. 13 Röntgenpulveraufnahme von AuOCl

Innerer Standard: KBr

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$d_{gem.}$ (Å)	hkl	$d_{ber.}$ (Å)	$2\vartheta_{ber.}$
1	12,95	st	6,84	110	6,833	12,96
2	15,75	st	5,63	101	5,625	15,75
3	20,45	st	4,34	021	4,343	20,45
4	22,53	m	3,95	300	3,945	22,54
5	24,30	st	3,66	211	3,665	24,28
6	26,10	m	3,414	220	3,417	26,08
7	28,95	m	3,084	012	3,086	28,93
8	30,65	vst	2,917	131	2,920	30,62
9	31,85	st	2,810	202	2,813	31,82
10	33,40	vw	2,683	401	2,685	33,37
11	34,50	w	2,600	122	2,601	34,48
12	34,80	vst	2,578	410	2,583	34,73
13	35,95	st	2,498	321	2,499	35,93
14	39,35	vst	2,290	312	2,290	39,34
15	39,55	st	2,279	330	2,278	39,57
16	40,65	vw	2,219	051	2,220	40,64
17	41,60	vw	2,171	042	2,171	41,59
18	42,40	st	2,132	003	2,131	42,41
19	42,85	m	2,110	241	2,111	42,83
20	43,78	st	2,068	232	2,069	43,74
21	44,55	m	2,034	113	2,035	44,53
22	44,95	w	2,017	511	2,017	44,94
23	46,05	m	1,971	600	1,973	46,01
24	-	-	-	502	1,902	47,81
25	48,05	m	1,893	520	1,895	48,01
26	48,57	vw	1,874	303	1,875	48,55
27	48,95	m	1,861	431	1,861	48,93
28	49,75	w	1,833	422	1,833	49,75
29	50,45	w	1,809	223	1,808	50,47
30	51,65	w	1,770	152	1,770	51,64
31	52,75	m	1,735	161	1,737	52,70
32	53,68	w	1,707	440	1,708	53,65

Tab. 13 (Fortsetzung)

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$d_{gem.}$ (Å)	hkl	$d_{ber.}$ (Å)	$2\vartheta_{ber.}$
33	55,30	m	1,661	342	1,662	55,27
34	55,95	st	1,643	413	1,644	55,94
35	56,30	w	1,634	351	1,635	56,28
				701	1,635	56,28
36	58,08	st	1,588	621	1,590	58,02
37	58,23	st	1,584	104	1,584	58,24
38	58,80	m	1,570	612	1,572	58,75
39	58,95	w	1,567	710	1,568	58,92
40	59,43	vw	1,555	333	1,556	59,39
41	59,98	w	1,542	024	1,543	59,94
42	61,65	m	1,504	214	1,505	61,62
43	62,15	vw	1,494	532	1,495	62,10
44	62,30	m	1,490	630	1,491	62,26
45	63,10	vw	1,473	541	1,475	63,05
46	63,77	m	1,459	262	1,460	63,74
47	64,35	w	1,448	603	1,448	64,35
48	64,90	m	1,437	134	1,437	64,88
49	66,00	m	1,415	523	1,416	65,96
50	66,45	m	1,407	404	1,406	66,48
51	68,10	m	1,377	324	1,377	68,07
52	68,68	m	1,367	452	1,369	68,53
				550	1,367	68,68
53	69,45	vw	1,353	811	1,354	69,42
54	70,10	vw	1,342	802	1,343	70,09
55	70,70	vw	1,332	443	1,333	70,67
56	70,98	vw	1,328	461	1,328	70,97
57	71,17	vw	1,325	054	1,325	71,18
58	71,70	w	1,316	722	1,317	71,63
59	71,85	w	1,314	900	1,315	71,78
60	72,55	w	1,303	731	1,304	72,51
61	72,73	w	1,300	244	1,300	72,71
62	73,33	vw	1,291	820	1,291	73,31
63	74,25	vw	1,277	514	1,278	74,23

Tab. 13 (Fortsetzung)

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$d_{gem.}$ (Å)	hkl	$d_{ber.}$ (Å)	$2\vartheta_{ber.}$
64	74,70	vw	1,271	015	1,271	74,66
65	75,25	vw	1,263	713	1,263	75,25
66	76,20	w	1,249	205	1,2499	76,16
				642	1,2496	76,19
67	77,25	vw	1,235	434	1,2351	77,24
68	77,65	w	1,230	125	1,2295	77,66
69	77,85	w	1,227	740	1,2272	77,83
70	78,30	m	1,221	633	1,2217	78,25
71	78,55	m	1,218	651	1,2179	78,54
72	80,25	vw	1,196	164	1,1966	80,22
73	80,65	w	1,191	315	1,1915	80,63
74	82,15	vw	1,173	045	1,1738	82,11
75	-	-	-	10.01	1,1637	82,97
76	83,20	vw	1,161	354	1,1615	83,17
				704	1,1615	83,17
				235	1,1568	83,58
77	83,60	w	1,157	562	1,1566	83,60
				912	1,1566	83,60
78	84,20	w	1,150	553	1,1504	84,15
79	84,65	m	1,145	921	1,1472	84,44
				624	1,1451	84,63
80	-	-	-	660	1,1388	85,21
81	-	-	-	505	1,1250	86,51
				832	1,1248	86,53
82	86,70	m	1,123	10.10	1,1233	86,67
83	87,10	w	1,119	903	1,1191	87,08
84	87,95	vw	1,110	425	1,1101	87,97
85	88,55	w	1,104	823	1,1044	88,54
86	88,85	w	1,101	841	1,1016	88,82
87	89,05	w	1,099	544	1,0997	89,02
88	-	-	-	155	1,0957	89,43
				930	1,0941	89,59

Einkristalluntersuchungen an AuOCl mit Hilfe von Weißenberg - und Präzessions - Aufnahmen führten zu hexagonaler bzw. zu rhomboedrischer Symmetrie. Es treten nur Reflexe auf, die die folgenden Rhomboederbedingungen erfüllen:

$$h - k + l = 3n \quad \text{oder}$$

$$k - h + l = 3n.$$

Es kommen somit die folgenden trigonal-rhomboedrischen Raumgruppen in Betracht:

$$R\,3\ ,\ R\,\bar{3}\ ,\ R\,32\ ,$$

$$R\,3m \text{ und } R\,\bar{3}m\ .$$

Mit den aus Präzessions - Aufnahmen ermittelten vorläufigen Gitterkonstanten wurde eine Indizierung der Reflexe einer Pulveraufnahme im Vorstrahlbereich durchgeführt (s. Tab. 13). Die Pulverdaten sind aus Debye - Scherrer - und Guinier - Aufnahmen (Kameradurchmesser jeweils 114,6 mm) entnommen. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den theoretisch berechneten Werten. Mit den indizierten Pulverreflexen wurde anschließend eine genauere Bestimmung der Gitterkonstanten vorgenommen. Bei hexagonaler Aufstellung des Gitters ergeben sich folgende Gitterkonstanten:

$$a = 13{,}90_0\ \text{Å},\ c = 6{,}39_4\ \text{Å},\ \gamma = 120^\circ$$

$$\text{und}\quad V = 1034{,}57\ \text{Å}^3.$$

Mit der Annahme eines Zellinhalts von Z = 18 Formeleinheiten AuOCl in der Elementarzelle ergibt sich bei hexagonaler Aufstellung eine röntgenographische Dichte von $d_{röntg.} = 7,17_7\ g \cdot cm^{-3}$.
Rhomboedrische Aufstellung des Gitters führt zu folgenden Gitterkonstanten:

$$a = 8,18_7\ Å, \quad \alpha = 113,46\ ^{o}$$

$$\text{und} \quad V = 346,32\ Å^3.$$

Das Zellvolumen beträgt in diesem Fall etwa ein Drittel des Zellvolumens bei hexagonaler Aufstellung des Gitters. Daraus ergibt sich für den rhomboedrischen Fall ein Zellinhalt von Z = 6 Formeleinheiten AuOCl.
Die röntgenographisch ermittelte Dichte liegt etwas tiefer als die von Schulze [119] gemessene pyknometrische Dichte $d_{pykn.} = 7,45\ g \cdot cm^{-3}$. Diese Bestimmung erfolgte allerdings nur an polykristallinem Material. Eine mögliche Erklärung für diesen etwas zu hohen Wert könnte darin liegen, daß die Probe eventuell noch Spuren von amorphem $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$, von polykristallinem Au_2O_3 oder von elementarem Au enthielt. Eine neuerliche Dichtebestimmung an AuOCl - Kristallen konnte bisher jedoch wegen zu geringer Ausbeuten leider nicht durchgeführt werden.

Eine strukturelle Verwandtschaft von AuOCl mit den Oxidchloriden der benachbarten dreiwertigen Metalle (Seltene Erden, Wismut), die alle im PbClF - Typ in der Raumgruppe P 4/nmm kristallisieren, muß auf Grund der ermittelten Strukturdaten ausgeschlossen werden.

6.4. Darstellung und Charakterisierung von Au_2O_3 - Einkristallen

Zur Darstellung von Au_2O_3 - Kristallen wurden Versuche mit verschiedenen Oxidationsmitteln durchgeführt: $KBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $HClO_4$, $NaClO_4 \cdot H_2O$ und $KClO_4$. Als Ausgangssubstanz wurde in allen Fällen $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ verwendet.

6.4.1. Darstellung von Au_2O_3

Mit BrO_3^- - Ionen gelingt die Darstellung von polykristallinem Au_2O_3 bei folgenden Bedingungen: 300 mg $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ werden mit 1,0 g $KBrO_3$ und 6 ml H_2O, das mit 2 bis 3 Tropfen HBr versetzt wurde, bei 150 °C im Pyrex-Glasrohr behandelt. Der Füllgrad lag dabei etwa bei 40 %, die Reaktionsdauer zwischen 3 Tagen und 5 Monaten.

Auch die Reaktion mit $S_2O_8^{2-}$ - Ionen führt bei 150 °C und einer Reaktionsdauer von 5 Monaten zu einem dunkelbraunen bis braunvioletten Festkörper, dessen Röntgendiagramm mit Au_2O_3 sehr gut übereinstimmt. Zum Einsatz kamen dabei wiederum 300 mg $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$, 2,3 g $Na_2S_2O_8$ und 6 ml H_2O. Der Füllgrad betrug bei diesen Versuchen etwa 50 %.

Versuche mit verdünnten Perchlorsäure-Lösungen führten zur teilweisen Reduktion des eingesetzten $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$. Bei Säurestärken von 0,03 bis 6,0 N reicht die Oxida-

tionskraft der Perchlorsäure nicht aus, um eine teilweise Reduktion zum elementaren Au zu verhindern. Als Hauptprodukt dieser Reaktion wurde Au neben wenig polykristallinem Au_2O_3 gebildet. Dabei wurde mit steigender Säurestärke auch eine Steigerung der Ausbeute an polykristallinem Au_2O_3 beobachtet. Bei Verwendung von 60 %-iger $HClO_4$ (etwa 9 N) wurde keine Reduktion mehr beobachtet. Als einziges Produkt dieser Reaktion trat polykristallines Au_2O_3 auf. Zum Einsatz kamen dabei 300 bis 1000 mg $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$, sowie 2 bis 5 ml 60 %-ige $HClO_4$. Diese Versuche wurden bei Temperaturen von 150 bis 165 °C und Füllgraden von 20 bis 30 % in Pyrexglas- oder Quarzampullen durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug dabei 10 Tage bis 4 Monate.

Wie auch bereits bei Mohn [116] beschrieben, führt die Reaktion von $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ mit BrO_3^-/Br^-, $S_2O_8^{2-}$ oder verdünnter $HClO_4$ zur Bildung von polykristallinem Au_2O_3. Größere Au_2O_3 - Kristalle konnten bei diesen Syntheseversuchen allerdings nicht beobachtet werden.

Ein vielversprechender Weg zur Synthese von Au_2O_3 - Kristallen erschien die von Mohn [116] in orientierenden Versuchen durchgeführte Reaktion von $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ mit hohen ClO_4^- - Ionenkonzentrationen in verdünnter $HClO_4$ zu sein. Es sollte daher versucht werden, diese Reaktion zu reproduzieren und dabei die Reaktionsbedingungen so zu variieren, daß sie zu einer Steigerung der Ausbeute an kristal-

linem Material und zu größeren Kristallen führten.

Wie bereits im Kap. 6.3.1. erwähnt führt die Reaktion von $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ mit $NaClO_4 \cdot H_2O$ in verdünnter Perchlorsäure zur Bildung von kristallinem Au_2O_3. Die Säurestärke wurde bei dieser Versuchsreihe zwischen 0,5 und 1,9 N variiert, die Menge des Oxidationsmittels betrug zwischen 7,0 und 12,5 g. Bei fast allen Versuchen kam es im unteren Ampullendrittel zur Bildung von polykristallinem Au_2O_3, daneben wurde bei Säurestärken bis 1,74 N vereinzelt elementares Au gebildet. Bei Säurestärken zwischen 1,0 und 1,9 N kam es bei der überwiegenden Anzahl der Versuche zur Bildung von Au_2O_3 - Kristallen bis zu einer maximalen Größe von 0,1 mm. Bei zwei Versuchen wurde daneben auch die Bildung von AuOCl - Kristallen beobachtet.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das sehr schwerlösliche $KClO_4$ als Oxidationsmittel eingesetzt. Die Säurestärke wurde bei dieser Reihe zwischen 0,03 und 2,0 N variiert, es wurde mit Lösungsmittelmengen zwischen 3 und 5 ml gearbeitet. Die Umsetzung erfolgte mit 200 bis 1500 mg $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ und 5,0 bis 7,5 g $KClO_4$. Die Reaktion wurde in der Kristallzüchtungsapparatur in Quarzampullen bei Füllgraden zwischen 20 und 45 % durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde im Temperaturgradienten gearbeitet. Die untere Temperatur betrug dabei 258 bis 288 °C, die obere 218 bis 250 °C. Die Reaktionsdauer der einzelnen Versuche lag zwischen 10 und 52 Tagen. Bei fast allen Ver-

suchen wurde im unteren Ampullendrittel polykristallines Au_2O_3 gebildet, bei Säurestärken von 0,03 bis 1,0 N stets im Gemisch mit elementarem Au. Bei Säurestärken zwischen 1,6 und 1,9 N kam es bei fast allen Versuchen zur Bildung von Au_2O_3 - Kristallen, daneben wurde im unteren Ampullendrittel stets polykristallines Au_2O_3 gebildet, außerdem entstand bei etwa der Hälfte der Versuche auch noch elementares Au. Ein Versuch mit 2,0 N $HClO_4$ führte zur vollständigen Reduktion des eingesetzten $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$.

Die größten Au_2O_3 - Einkristalle mit äußeren Abmessungen von 0,15 x 0,15 x 0,25 mm wurden bei folgenden Bedingungen beobachtet: 300 mg $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$, 7,5 g $KClO_4$ und 5 ml 1,9 N $HClO_4$. Der Füllgrad lag in diesem Fall bei 33 %, die Reaktionsdauer bei 11 Tagen. Der Versuch wurde im Temperaturgradienten von 278 - 276 - 250 °C durchgeführt. Ergänzend muß jedoch gesagt werden, daß die Ausbeute an kristallinem Material bei einem Einsatz von 500 bis 1500 mg $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ und einer Reaktionsdauer von etwa 30 Tagen wesentlich günstiger ausfiel.
Bei sämtlichen Versuchen, bei denen es zur Bildung von Au_2O_3 - Kristallen gekommen war, war auch ein deutlicher Materietransport nach Versuchsende zu beobachten. Während sich die polykristallinen Anteile an Au_2O_3 überwiegend an der Ampullenunterseite und in der Hauptsache am Ampullenboden, zum Teil auch als dünne, ringförmige Ablagerung an der Phasengrenze flüssig - gasförmig befanden, wurden die Ablagerungen der Au_2O_3 - Kristalle stets

im oberen Ampullendrittel bevorzugt an der Ampullenoberseite im Gasraum beobachtet. Vereinzelt sanken auch Kristalle auf Grund ihrer Schwerkraft in die Reaktionslösung hinab.

Von ganz besonderem Interesse war es, festzustellen, welches Gleichgewicht für den Stofftransport dieser Reaktion verantwortlich ist. Bei einigen Versuchen, die zur vollständigen Auflösung des Ausgangsmaterials $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ geführt hatten, war nach Versuchsende eine deutliche Grünfärbung der Gasphase festzustellen. Nach dem Öffnen war ein deutlicher, stechender Chlorgeruch zu bemerken, es mußte also eine zumindest teilweise Zersetzung des Perchlorats oder der Perchlorsäure stattgefunden haben. Daraufhin wurde auch die Reaktionslösung nach Versuchsende auf vorhandene Fremdionen hin überprüft. Die tiefgelbe bis orangefarbene Lösung deutete schon auf das Vorliegen von $AuCl_4^-$ - Ionen hin. Eine anschließende Chloridprobe mit Silbernitrat bestätigte diese Vermutung. Der Niederschlag von AgCl wurde außerdem noch umgefällt, gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet und danach röntgenographisch untersucht. Die Debye - Scherrer - Aufnahmen zeigten eindeutig das kubisch indizierbare Beugungsdiagramm von AgCl. Auf Grund dieses Hinweises wurden nun orientierende Versuche mit stark verdünnter HCl als Lösungsmittel durchgeführt. Ein Versuch mit 500 mg amorphem $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ und 2 ml 0,5 N HCl führte schließlich zur Bildung von sehr gut kristallisiertem Au_2O_3 neben etwa

der gleichen Menge an elementarem Au. Dieser Versuch wurde im Quarzrohr bei einem Füllgrad von etwa 10 % im Temperaturgradienten von 265 - 245 - 218 °C durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug 11 Tage. Das Debye - Scherrer - Diagramm stimmte sehr gut mit den bisher bekannten Pulverdaten von Au_2O_3 überein. Es liegt also die Vermutung nahe, daß für den Transport von Au_2O_3 folgendes Reaktionsgleichgewicht verantwortlich ist:

$$Au^{3+}_{(aq)} + 4\ Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons AuCl^-_4\ (aq) \qquad \text{bzw.}$$

$$Au_2O_3 + 8\ Cl^- + 8\ H^+ \rightleftharpoons 2\ AuCl^-_4 + 2\ H^+ + 3\ H_2O\ .$$

Das vorliegende Gleichgewicht ist stark temperaturabhängig.
Ähnliche Gleichgewichte werden auch zur Deutung des Stofftransports von elementarem Au in hydrothermalen Lösungen herangezogen:

$$Au_{(f)} + 1{,}5\ Cl_2\ (g) + Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons AuCl^-_4\ (aq)\ ^{128)}.$$

6.4.2. Untersuchung der Au_2O_3 - Kristalle

Au_2O_3 - Kristalle wurden durch chemische Analyse, Flammenspektroskopie, Infrarotspektren, Röntgenpulver- und Einkristallaufnahmen charakterisiert. Außerdem wurde eine neuerliche Bestimmung der pyknometrischen Dichte an polykristallinem Au_2O_3 durchgeführt.

Au_2O_3 - Kristalle haben im Durchlicht eine tiefe rubinrote Farbe, im Auflicht erscheinen sie je nach Kristallgröße dunkelrot bis braun. Die Kristalle haben eine charakteristische Form, sie treten häufig verzwillingt auf. Beim Mörsern ändert sich die anfangs rubinrote Farbe in einen braunvioletten Farbton. Au_2O_3 ist leicht löslich in konz. HCl, sowie in verd. HCl beim Erwärmen. In anderen konzentrierten Säuren, wie auch in Wasser, ist Au_2O_3 schwer löslich.

Durch chemische Analysen wurden Gold, Sauerstoff, Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt. Die Na - und K - Bestimmung erfolgte mittels eines Flammenphotometers der Firma Eppendorf. In Tab. 14 sind die Durchschnittswerte mehrerer Analysen verschiedener Proben aufgeführt.

Tab. 14 Analyse der Au_2O_3 - Kristalle

Element	Anzahl der Bestimmungen	gefunden %	theoretisch %
Au	6	89,08	89,14
O	5	10,83	10,86
Cl	3	0,22	-
C	2	0,02	-
H	2	0,01	-
Na	3	0,04	-
K	3	0,01	-
$\sum$		100,21	100,00

Vor der Durchführung der Analysen und der IR - Untersuchungen wurden die Proben mehrfach mit heißem Wasser gewaschen, anschließend gemörsert und wiederum mit heißem Wasser gewaschen, um das anhaftende schwerlösliche $KClO_4$ vollständig zu entfernen. Danach wurden die Proben sorgfältig im Vakuum über Kieselgel getrocknet.

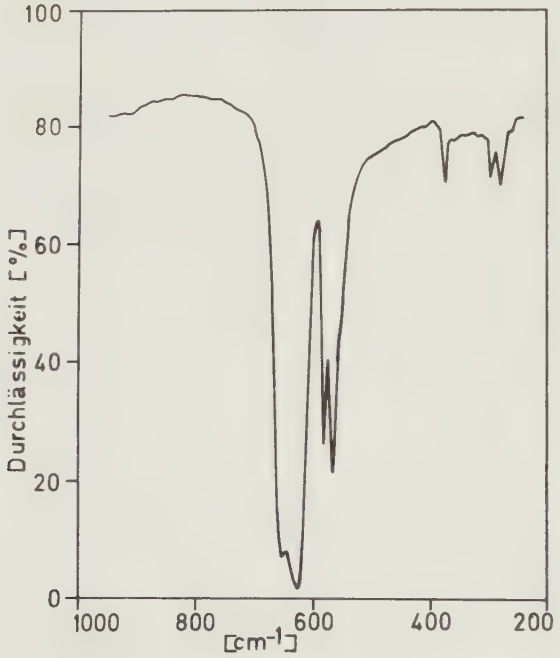


Abb. 20 IR - Spektrum von polykristallinem Au_2O_3

Wasserbanden wurden weder im Spektrum von polykristallinem Au_2O_3 (s. Abb. 20) noch im Spektrum von Au_2O_3 - Kristallen (s. Abb. 21) beobachtet.

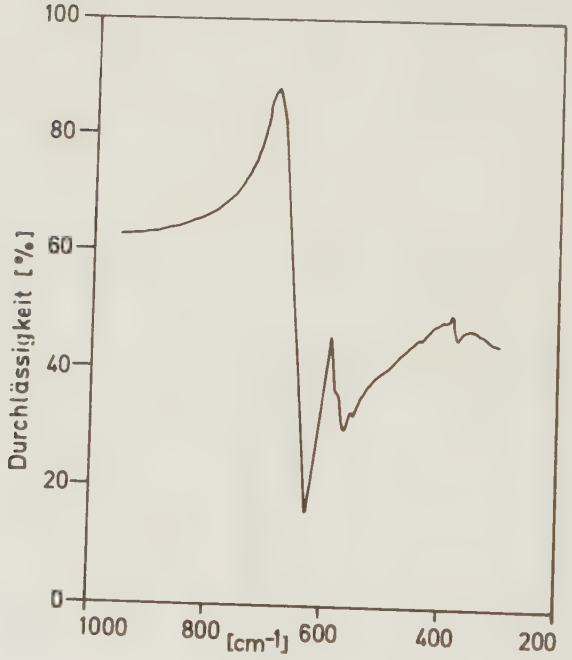


Abb. 21 IR - Spektrum von Au_2O_3 - Kristallen

Das IR - Spektrum von polykristallinem Au_2O_3 entspricht weitgehend den in der Literatur [116,119] bekannten Werten. Im Bereich der Au - O - Schwingungen treten Banden auf bei 652, 627, 582 und 567 cm^{-1}, zusätzlich ist bei

552 cm^{-1} eine Schulter schwach angedeutet. Daneben wurden außerdem noch schwächere Banden bei 375, 295 und 280 cm^{-1} beobachtet.

Das IR - Spektrum von Au_2O_3 - Kristallen weist in den Bandenlagen einige Unterschiede zum Spektrum des polykristallinen Au_2O_3 auf. An Stelle des Dubletts bei 652 und 627 cm^{-1} tritt hier ein Singulett bei 625 cm^{-1} auf, zusätzlich ist bei 652 cm^{-1} ein Wendepunkt zu erkennen, hier tritt im polykristallinen Au_2O_3 wie oben gesagt eine ausgeprägte Bande auf. An Stelle des Dubletts bei 582 und 567 cm^{-1} tritt im Spektrum der Au_2O_3 - Kristalle ein Triplett bei 579, 565 und 549 cm^{-1} auf, die Bande bei 549 cm^{-1} liegt etwa an der gleichen Stelle, an der im Spektrum des polykristallinen Au_2O_3 bereits eine Schulter schwach angedeutet ist. Die genannten Banden liegen alle im Bereich von Au - O - Schwingungen. Zusätzlich tritt, wie auch bereits beim Spektrum des polykristallinen Au_2O_3 erwähnt, noch eine schwache Bande bei 372 cm^{-1} auf.

Die aus Debye - Scherrer - und Guinier - Aufnahmen (Kameradurchmesser jeweils 114,6 mm) ermittelten Pulverdaten sind in sehr guter Übereinstimmung mit den bekannten Literaturwerten [116,121].

In Tab. 15 ist das indizierte Pulverdiagramm von Au_2O_3 angegeben.

Tab. 15 Röntgenpulveraufnahme von Au_2O_3

Innerer Standard: KBr

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$d_{gem.}$ (Å)	hkl	$d_{ber.}$ (Å)	$2\vartheta_{ber.}$
1	21,80	w	4,077	220	4,0707	21,83
2	25,65	vst	3,473	111	3,4716	25,66
3	27,75	m	3,215	400	3,2110	27,78
4	32,45	st	2,759	311	2,7580	32,46
5	32,67	vst	2,741	420	2,7411	32,67
6	34,07	st	2,631	040	2,6315	34,07
7	35,35	vst	2,539	131	2,5385	35,38
8	40,72	vst	2,216	331	2,2158	40,72
9	43,24	st	2,092	511	2,0922	43,24
10	44,50	m	2,036	440	2,0353	44,51
11	45,75	vw	1,983	620	1,9829	45,76
12	49,55	st	1,8381	202	1,8387	49,53
13	49,95	st	1,8243	151	1,8270	49,87
				531	1,8237	49,97
14	50,55	vw	1,8040	022	1,8029	50,58
15	52,70	m-st	1,7354	222	1,7358	52,69
16	54,08	m-st	1,6943	351	1,6950	54,06
				260	1,6923	54,15
17	55,28	vw	1,6603	640	1,6606	55,27
18	56,23	m-st	1,6345	711	1,6353	56,20
19	57,35	m-w	1,6052	800	1,6055	57,34
20	60,05	st	1,5393	460	1,5395	60,04
21	60,23	st	1,5352	820	1,5356	60,21
22	61,49	st	1,5067	242	1,5072	61,47
23	61,90	st	1,4977	551	1,4989	61,84
				731	1,4971	61,93
24	65,30	vw	1,4277	602	1,4289	65,24
25	67,21	m	1,3917	171	1,3918	67,20
26	67,95	st	1,3783	622	1,3790	67,91
27	68,40	m-w	1,3703	840	1,3706	68,39

Tab. 15 (Fortsetzung)

Nr.	$2\vartheta_{gem.}$	I/I_o	$d_{gem.}$ (Å)	hkl	$d_{ber.}$ (Å)	$2\vartheta_{ber.}$
28	70,75	w	1,3305	371	1,3307	70,74
29	70,98	m	1,3267	911	1,3270	70,96
30	71,66	w	1,3158	080	1,3158	71,66
31	72,60	w	1,3011	751	1,3013	72,59
32	74,72	w	1,2693	262	1,2693	74,72
33	75,10	w	1,2638	113	1,2638	75,10
34	76,10	w	1,2497	931	1,2499	76,09
35	78,49	w	1,2175	313	1,2175	78,49
				480	1,2175	78,49
36	80,10	w	1,1971	822	1,1990	79,94
				133	1,1967	80,13
37	81,15	w	1,1842	860	1,1844	81,13
38	83,45	w	1,1573	333	1,1572	83,46
39	85,15	w	1,1385	513	1,1385	85,15
40	86,05	w	1,1289	951	1,1290	86,04
41	86,80	vw	1,1210	680	1,1209	86,81
42	87,60	vw	1,1128	771	1,1131	87,58
43	87,85	w	1,1103	11.11	1,1108	87,80
44	88,15	m-st	1,1073	662	1,1079	88,09

Die Vermutung, daß die von Muller et al. [115] unter hohem Sauerstoffdruck erhaltene Phase AuO_y (mit y sehr nahe an 1,5) mit der hier beschriebenen kristallinen Verbindung Au_2O_3 übereinstimmt, wird von dieser Arbeit bestätigt. Ein Vergleich der Röntgenpulverdaten beider Phasen findet sich bei Mohn [116].

Einkristalluntersuchungen an Au_2O_3 - Kristallen mit Hilfe von Weißenberg - und Präzessions - Aufnahmen ergaben orthorhombische Symmetrie. Die allgemeinen Reflexe hkl treten entweder alle gerade oder alle ungerade auf. Die Reflexe 0kl treten nur auf, wenn die Bedingung $k + l = 4n$ und die Reflexe h0l, wenn die Bedingung $h + l = 4n$ erfüllt ist. Mit diesen Auslöschungsbedingungen ergibt sich für Au_2O_3 die Raumgruppe Fdd2.

Aus Präzessions - Aufnahmen wurden die vorläufigen Gitterkonstanten bestimmt. Diese wurden dann zur Indizierung einer Pulveraufnahme, bestehend aus Debye - Scherrer - und Guinier - Daten (Kameradurchmesser jeweils 114,6 mm) herangezogen. Mit den Reflexen der Pulveraufnahme wurde dann eine Verfeinerung der Gitterkonstanten durchgeführt. Es wurden folgende Werte ermittelt:

$$a_o = 12{,}84_4 \text{ Å} \quad , \quad b_o = 10{,}52_6 \text{ Å} \quad , \quad c_o = 3{,}83_8 \text{ Å}$$

$$\text{und} \quad V = 518{,}89 \text{ Å}^3 \quad .$$

Diese Werte sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den von Mohn [116] berechneten Gitterkonstanten.

Eine erneute Dichtebestimmung an polykristallinem Au_2O_3 ergab einen Wert von $d_{gem.} = 10{,}61 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, der erheblich besser liegt als der bisher bekannte Wert von Gramann [118] mit $d_{gem.} = 9{,}4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Damit ergibt sich für den Zell-

inhalt ein Wert von Z = 7,5 Formeleinheiten Au_2O_3 in der Einheitszelle. Legt man theoretisch einen Zellinhalt von Z = 8 zugrunde, so ergibt sich eine röntgenographische Dichte von $d_{röntg.} = 11{,}31\ g \cdot cm^{-3}$. Ein Zellinhalt von Z = 8 ist auch eher mit der Zähligkeit der allgemeinen und speziellen Punktlagen der Raumgruppe Fdd2 vereinbar, es treten nur 16 - und 8 - zählige Punktlagen auf. Trotz einer erheblichen Steigerung der Ausbeute stand nicht genügend kristallines Au_2O_3 für eine weitere pyknometrische Dichtebestimmung zur Verfügung. Die Dichtebestimmung an polykristallinem Au_2O_3 dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach einen etwas zu niedrigen Wert ergeben haben, obwohl die Differenz zwischen der theoretischen und der gemessenen Dichte schon erheblich kleiner geworden ist.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß unter hydrothermalen Bedingungen (in hochverdichtetem Wasser oder wäßrigen Lösungen bei erhöhten Temperaturen) im gezielten Temperaturgradienten Kristalle von Schwermetalloxiden, - chalkogeniden und - halogeniden, zum Teil in Form von Einkristallen, synthetisiert werden können.

Die Kristalle wurden mit Hilfe der Röntgenbeugung und zum Teil durch IR - Spektroskopie charakterisiert.

In den behandelten Stoffsystemen wurden durch zahlreiche Versuche systematische Untersuchungen angestellt. Dabei wurden durch gezielte Variation der verschiedenen möglichen Versuchsparameter (Wasserdruck, Temperatur, Temperaturgradient, Vorzeichen und Größe des Temperaturgradienten, Mineralisatoren, Ausgangsstoffe und Reaktionsdauer) optimale Bedingungen zur Synthese von Einkristallen ermittelt.

Die hydrothermale Behandlung von WO_3 mit Chalkogenen in Gegenwart von Reduktionsmitteln ergibt Wolframchalkogenide.

Die Umsetzung von WO_3, Hydraten des WO_3 oder W mit oxidierenden Säuren, sowie die Reduktion von WO_3 durch W oder H_2O_2 in salzsauren Lösungen unter hydrothermalen

Bedingungen führt zur Bildung von kristallinen Wolframoxiden.

Es wird eine neue Synthesemöglichkeit zur Darstellung von kristallinem $\left[WO_3(OH_2)\right]_\infty$ angegeben.

Goldoxid war bisher nur in Form eines amorphen, wasserhaltigen Produktes, $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$, bekannt. Versuche, durch thermischen Abbau dieses Produktes zu kristallinem, wasserfreiem Goldoxid zu gelangen, führten lediglich dazu, daß bei Temperaturen bis etwa 150 °C diskontinuierlich Wasser und darüberhinaus unter Zerfall Sauerstoff abgegeben wurde, als Rückstand verbleibt elementares Gold. Hier ist die Hydrothermalsynthese die Methode der Wahl. Durch systematische Untersuchungen und Variation sämtlicher Versuchsparameter wurden die optimalen Bedingungen zur Synthese von Au_2O_3 - Einkristallen ermittelt. Durch hydrothermale Behandlung von amorphem $Au_2O_3 \cdot x\ H_2O$ mit $KClO_4$ als Mineralisator gelingt in perchlorsäurehaltigen Lösungen die Synthese von rubinroten Au_2O_3 - Einkristallen mit wohlausgebildeten Flächen und charakteristischen Kristallformen. Dichte, Raumgruppe und Gitterkonstanten wurden bestimmt.

Goldoxidchlorid war bisher nur in Form eines polykristallinen, braunvioletten Pulvers bekannt. Durch geringfügige Variation der Versuchsbedingungen gegenüber der Synthese von Au_2O_3 - Kristallen, hier wurde das leichter

lösliche $NaClO_4$ als Mineralisator eingesetzt, gelang erstmals die Züchtung von bis zu 1,4 mm großen weinroten AuOCl - Einkristallen mit sehr gut ausgebildeten Flächen und Kanten. AuOCl kristallisiert im trigonal-rhomboedrischen System, die Gitterkonstanten wurden bestimmt.

Literaturverzeichnis

1) De Senarmont, H.
Ann. Chim. Phys. 32, 129 (1851)

2) Spezia, G.
Atti Accad. Sci., Torino, 40, 254 (1905)

3) Ballman, A.A. und Laudise, R.A.
"The Art and Science of Crystal Growth".
Wiley, New Yorck, 231, (1963)

4) Christensen, A.N.
Rev. Chim. Min. 6, 1187 (1969)

5) Cobble, J.W.
Science 152, 1479 (1966)

6) Ellis, A.J. und Fyfe, W.S.
Revs. Pure and Appl. Chem. 7, 261 (1957)

7) Ford, C.E.
J. Phys. E 5, 457 (1972)

8) Franck, E.U.
Angew. Chem. 73, 309 (1961)

9) Franck, E.U.
Pure and Appl. Chem. 24, 13 (1970)

10) Glemser, O., Stöcker, H. und Wendlandt, H.G.
Ber. Bunsenges. 70, 1129 (1966)

11) Grindley, T. und Lind jr., J.E.
J. Chem. Phys. 54, 3983 (1971)

12) Hegelson, H.C.
Am. J. Sci. 267, 729 (1969)

13) Holser, W.T.
J. Phys. Chem. 58, 316 (1954)

14) Keevil, N.B.
J. Am. Chem. Soc. 64, 841 (1942)

15) Kennedy, G.C.
Am. J. Sci. 248, 540 (1950)

16) Laudise, R.A. und Nielsen, J.W.
Solid State Phys. 12, 149 (1961)

17) Laudise, R.A.
Progress in Inorganic Chemistry 3, 1 (1962)

18) Laudise, R.A. und Kolb, E.D.
Endeavour XXVIII 105, 114 (1969)

19) Liebertz, J.
Chem. Ing. Techn. 37, 830 (1965); 41, 1231 (1969)

20) Lobachev, A.N.
Hydrothermal Synthesis of Crystals, New Yorck (1971)

21) Maier, S. und Franck, E.U.
Ber. Bunsenges. 70 639 (1966)

22) Mosebach, R.
Chemiker - Ztg. 79, 583 (1955)

23) Nacken, R.
Chemiker - Ztg. 74, 745 (1950)

24) Neuhaus, A.
Chem. Ing. Techn. 28, 155; 350 (1956)

25) Rabenau, A. und Rau, H.
Philips Techn. Rdsch. 30, 53 (1969/70)

26) Rau, H. und Rabenau, A.
Z. Phys. Chem. (N.F.) 53, 155 (1967)

27) Rau, H. und Rabenau, A.
Mat. Res. Bull. 2, 609 (1967)

28) Rau, H. und Rabenau, A.
Solid State Comm. 5, 331 (1967)

29) Rau, H. und Liebertz, J.
Chem. Ing. Techn. 43, 303 (1971)

30) Rau, H. und Kutty, R.T.N.
Ber. Bunsenges. 76 645 (1972)

31) Roy, R. und White, W.
J. Cryst. Growth 3, 33 (1968)

32) Tödheide, K.
Ber. Bunsenges. 70, 1022 (1966)

33) Noyes, A.A. und Kato, Y.
Carnegie Inst. of Washington Public. 63, 153 (1907)

34) Franck, E.U.
Z. Phys. Chem. (N.F.) 8, 92; 107; 192 (1956)

35) Holzapfel, W. und Franck, E.U.
Ber. Bunsenges. 70, 1105 (1966)

36) Rumyantsev, V.N. und Rumyantseva, G.V.
Russ. J. Inorg. Chem. 14, 855 (1969)

37) Ullmann
Enzyklopädie der techn. Chem. 18, 405 (1968)

38) Sigwart, K.
Forsch. Geb. Ingenieurwes. 7, 125 (1936)

39) Wyman, E.
Phys. Rev. 35, 623 (1930)

40) Akerlof, C.C. und Oshry, H.I.
J. Am. Chem. Soc. 72, 2844 (1950)

41) Quist, A.S. und Marshall, W.L.
J. Phys. Chem. 69, 3165 (1965)

42) van Nieuwenburg, C.J. und Blumendal, H.B.
Rec. Trav. Chim. Pays - Bas 50, 989 (1931)

43) Millner, T. und Neugebauer, J.
Nature (London) 163, 601 (1949)

44) Glemser, O.
Österr. Chem. - Ztg. 64, 301 (1963)

45) Glemser, O. und Völz, H.G.
Naturwiss. 43, 33 (1956)

46) Glemser, O. und von Haeseler, R.
Naturwiss. 47, 467 (1960)
Z. anorg. allg. Chem. 316, 168 (1962)

47) Glemser, O.
Angew. Chem. 73 785 (1961)

48) Glemser, O. und Wendlandt, H.G.
Adv. Inorg. Radiochem. V, New York (1963)
Angew. Chem. 75, 949 (1963)

49) Glemser, O., Stöcker, U. und Wendlandt, H.G.
Ber. Bunsenges. 70, 1129 (1966)

50) Meyer, G., Oosterom, J.F. und van Oeveren, W.J.
Rec. Trav. Chim. Pays - Bas 78, 417 (1959)

51) Belton, G.R. und McCarron, R.L.
J. Phys. Chem. 68, 1852 (1964)

52) Cambi, L. und Elli, M.
Chim. Ind. (Milan) 46, 1275 (1964)

53) Cambi, L. und Elli, M.
Chim. Ind. (Milan) 50, 94 (1968)
Rend. Accad. Naz. Lincei 40, 553 (1966)

54) Cambi, L. und Elli, M.
Chim. Ind. (Milan) 50, 869 (1968)
Rend. Accad. Naz. Lincei 41, 241 (1966)

55) Ognibeni, K.-H., private Mitteilung

56) Mohn, J., private Mitteilung

57) Steveling, G., private Mitteilung

58) Cramer, J.A.
Elementa Artis Docimasticae (1774)

59) Wildervanck, J.C.
Dissertation, Groningen (1970)

60) Pier, M.
Z. Elektrochem. 53, 291 (1949)

61) Friz, H.
Z. Elektrochem. 54, 538 (1950)

62) Samoilov, S.M. und Rubinshtein, A.M.
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 10, 1158 (1957)

63) Samoilov, S.M. und Rubinshtein, A.M.
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 11, 1905 (1959)

64) Samoilov, S.M.
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 8, 1416 (1961)

65) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie
8. Auflage, Band 54, 184 (1933)

66) Glemser, O., Sauer, H. und König, P.
Z. anorg. Chem. 257, 241 (1948)

67) Ehrlich, P.
Z. anorg. Chem. 257, 247 (1948)

68) Shchukarev, S.A., Morozowa, M.P. und Damen, Kh.
J. gen. Chem. USSR 30, 2077 (1960)

69) Wildervanck, J.C. und Jellinek, F.
Z. anorg. allg. Chem. 328, 309 (1964)

70) Silverman, Meyer S.
Inorg. Chem. 6, 1063 (1967)

71) Rode, E.Ya. und Lebedev, B.A.
Russ. J. inorg. Chem. 6, 608 (1961)
Russ. J. inorg. Chem. 9, 1118 (1964)

72) De Schulten, A.
Bull. Soc. franc. Minéralog. 12, 545 (1889)

73) Guichard, M.
Ann. Chim. Phys. 23, 557 (1901)

74) Weiss, L. und Martin, A.
Z. anorg. Chem. 65, 320 (1910)

75) Debuequet, L. und Velluz, L.
Compt. rend. 193, 59 (1931)
Bull. Soc. chim. France 51, 1571 (1932)

76) Uelsmann, H.
Lieb. Ann. 116, 122 (1860)

77) Brixner, L.H.
J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 257 (1962)

78) Kershaw, R., Vlasse, M. und Wold, A.
Inorg. Chem. 6, 1599 (1967)

79) Zelikman, A.N., Kalikhman, V.L. et al.
Inorg. Mat. 6, 1696 (1970)

80) Al-Hilli, A.A. und Evans, B.L.
J. Cryst. Growth 15, 93 (1972)

81) Nitsche, R.
Cryst. Growth (Oxford), 215 (1967)

82) Moser, L. und Atynski, K.
Monatsh. 45, 241 (1925)

83) Goldschmidt, V.M.
Trans. Faraday Soc. 25, 279 (1929)

84) Stangebye, E.
Dissertation, Oslo (1946)

85) Morette, A.
Compt. rend. 216, 566 (1943)
Ann. chim. 19, 130 (1944)

86) Knop, O. und Haraldsen, H.
Cand. J. Chem. 34, 1142 (1956)

87) Opalovskii, A.A., Fedorov, V.E. et al.
Inorg. Mat. 6, 495 (1970)

88) Brown, B.E.
Acta Cryst. 20, 268 (1966)

89) Landolt - Börnstein
Neue Serie, Band III, 7 (1975)

90) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie
8. Auflage, Band 54, 107 (1933)

91) Glemser, O. und Sauer, H.
Z. anorg. Chem. 252, 144; 160 (1943)

92) Ebert, F. und Flasch, H.
Z. anorg. allg. Chem. 217, 95 (1934)
Z. anorg. allg. Chem. 226, 65 (1936)

93) Hägg, G. und Magnéli, A.
Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 19 A, 1 (1945)

94) Magnéli, A.
Arkiv Kemi 1, 223; 513 (1950)
Research (London) 5, 394 (1952)
J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 330 (1956)

95) Glemser, O. und Naumann, Ch.
Z. anorg. allg. Chem. 265, 288 (1951)

96) Glemser, O., Weidelt, J. und Freund, F.
Z. anorg. allg. Chem. 332, 299 (1964)

97) Buchholz, E.
Z. anorg. allg. Chem. 244, 149; 225; 245 (1940)

98) Freedman, Meyer L.
J. Am. Chem. Soc. 81, 3834 (1959)

99) Schwarzmann, E. und Glemser, O.
Z. anorg. allg. Chem. 312, 45 (1961)

100) Krebs, B.
Chem. Commun., S. 50 (1970)
Acta Cryst. B 28, 2222 (1972)

101) Böschen, I. und Krebs, B.
Acta Cryst. B 30, 1795 (1974)

102) Jander, G. und Heukeshoven, W.
Z. anorg. allg. Chem. 187, 60 (1930)

103) Sasaki, Y.
Acta Chem. Scand. 15, 175 (1961)

104) Glemser, O., Höltje, H. und Schwarzmann, E.
unveröffentlicht

105) Schwarzenbach, G., Geier, G. und Littler, J.
Helv. Chim. Acta 45, 2601 (1962)

106) Ohwada, K.
Spectrochim. Acta 26 A, 1035 (1970)

107) Batsanov, S.S. et al.
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. of Chem. Sci. 20, 1757 (1971)

108) Einstein, F.W.B. et al.
J. Chem. Soc. A (1967), 478

109) Capella, L. und Schwab, C.
Compt. rend. 260, 4337 (1965)

110) Clark, E.S. und Templeton, H.D.
Acta Cryst. 11, 284 (1958)

111) Jagodzinski, H.
Z. Krist. 112, 80 (1959)

112) Weiss, A. und Weiss, A.
Z. Naturforsch. 11 b, 604 (1956)

113) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie
8. Auflage, Band 62, 669 (1954)

114) Shishakov, N.A.
Kristallografiya 2, 686 (1957)
J. Phys. Chem. 64, 1580 (1960)

115) Muller, O., Newnham, R.E. und Roy, R.
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2966 (1969)

116) Mohn, J.
Dissertation, Göttingen (1974)

117) Brauer, G.
Handb. Präp. Anorg. Chem., Band II, 930 (1962)

118) Gramann, G.
Staatsexamensarbeit, Göttingen (1970/71)

119) Schulze, E.
Staatsexamensarbeit, Göttingen (1972)

120) Schwarzmann, E. und Fellwock, E.
Z. Naturforsch. 26 b, 1369 (1971)

121) Schwarzmann, E. und Gramann, G.
Z. Naturforsch. 25 b, 1308 (1970)

122) Schottländer, P.
Lieb. Ann. 217, 359 (1883)

123) Breitinger, D. und Köhler, K.
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 957 (1972)

124) Breitinger, D. und Leuchtenstern, H.
Z. Naturforsch. 29 b, 806 (1974)

125) Jürgens, K.
Staatsexamensarbeit, Göttingen (1975)

126) Gordon, B.
Polytechn. Inst. of Brooklyn, New York (1963)

127) Schwarzmann, E., Schulze, E. und Mohn, J.
Z. Naturforsch. 29 b, 561 (1974)

128) Rabenau, A. und Rau, H.
Naturwiss. 55, 336 (1968)

Veröffentlichungen

E. Schwarzmann, J. Mohn und H. Rumpel

Z. Naturforsch. 31 b, 135 (1976)

E. Schwarzmann, J. Mohn und H. Rumpel

Z. Naturforsch., im Druck

Lebenslauf

Horst Rumpel
geboren am 05.01.1944 in Neu - Oderberg/OS

Eltern: Ewald Heinrich Rumpel, Reichsbahn-Reservelokomotivführeranwärter
Martha Rumpel, geb. Haas

Ausbildung:

April 1950- März 1954	Besuch der Altstadtschule in Salzgitter - Bad
21.04.1954- 26.02.1964	Besuch des Gymnasiums für Jungen in Salzgitter - Bad
26.02.1964	Reifeprüfung
02.04.1964- 01.04.1966	Ableistung des Wehrdienstes in der Bundeswehr
19.04.1966- 09.04.1970	Studium der Chemie an der Technischen Universität Clausthal
12.02.1969	Diplom-Vorexamen
Januar 1970- Januar 1971	Anfertigung der Diplomarbeit am Anorg.-Chem. Institut der Universität Göttingen (Prof. Dr. E. Schwarzmann)
30.04.1971	Diplom-Hauptexamen im Fach Chemie
Mai 1971- März 1975	Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Anorg.-Chem. Institut der Universität Göttingen (Prof. Dr. E. Schwarzmann)
30.08.1975	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

Akademische Lehrer: Boberg, Brehler, Bues, Endell, Freund, Gundermann, Haas, Hauffe, Kupčik, Luther, Mayer, Nitsch, Rehage, Schneider, Schöllkopf, Schwarzmann, Süsse, H. G. Wagner, Zander